Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Nikolaus Thon
aus Vallendar/Rhein

Marburg/Lahn 1979

Fotodruck Symon und Wagner OHG · 3550 Marburg · Biegenstraße 5

Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Nikolaus Thon
aus Vallendar/Rhein

Marburg/Lahn 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg als
Dissertation angenommen am 9. 7. 1979
Tag der mündlichen Prüfung am 11. 7. 1979

Berichterstatter : Prof. Dr. Armin Schweig
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Armin Berndt

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Einleitung 1

2. Experimenteller Teil 5
2.1 Photoelektronenspektrometer 5
2.2 Heizbare Einlaßsysteme 8
2.3 Digitale Datenerfassung 13

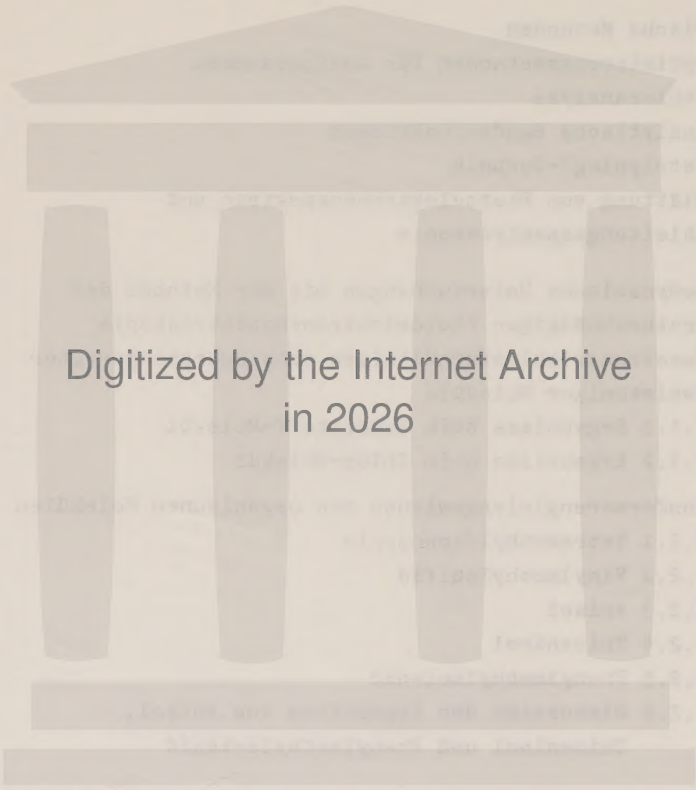
3. Numerische Methoden 15
3.1 Optimierungsmethoden für Quadratsummen 19
3.2 Fehleranalyse 25
3.3 Analytische Bandenfunktionen 26
3.4 "stripping"-Technik 46
3.5 Glättung von Photoelektronenspektren und Ableitungsspektroskopie 48

4. Thermodynamische Untersuchungen mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie 52
4.1 Besetzungszahlenverhältnisse schwingungsangeregter zweiatomiger Moleküle 56
4.1.1 Ergebnisse beim Sauerstoff-Molekül 59
4.1.2 Ergebnisse beim Chlor-Molekül 66
4.2 Konformerengleichgewichte von organischen Molekülen 70
4.2.1 Tetramethyldiphosphin 70
4.2.2 Vinylmethylsulfid 83
4.2.3 Anisol 92
4.2.4 Thioanisol 96
4.2.5 Phenylmethylselenid 107
4.2.6 Diskussion der Ergebnisse von Anisol, Thioanisol und Phenylmethylselenid 110

5. Kinetische Untersuchungen mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie am Beispiel der Bicyclopentadien-Dissoziationsreaktion 111
5.1 Ermittlung der Reaktionszeit 112
5.2 Ermittlung der Zusammensetzung des Produktgemisches 116
5.3 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r 119

6. Zusammenfassung 121

7. Literaturverzeichnis 122



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0054

1. Einleitung

Im Photoelektronenspektrometer werden Moleküle M in Gasphase mit Photonen der Energie $h\nu$ bestrahlt. Dabei werden Elektronen emittiert [1]:

$$M + h\nu \longrightarrow M^+ + e^- \qquad (1)$$

Die kinetische Energie E_{kin} eines herausgegriffenen Photoelektrons ist abhängig von der eingestrahlten Photonenenergie $h\nu$, vom Ionisierungspotential IP und von der Schwingungsenergie E_{vibr} des Ions:

$$E_{kin} = h\nu - IP - E_{vibr} \qquad (2)$$

In der Photoelektronenspektroskopie [2] wird die kinetische Energie der Photoelektronen gemessen. Die Zahl der pro Zeiteinheit registrierten Elektronen der Energie E_{kin} wird in Abhängigkeit vom Ionisierungspotential aufgetragen (Photoelektronenspektrum, PE-Spektrum). Die Intensität I einer registrierten Bande ist proportional der Teilchenzahldichte n der Probenmoleküle, der Intensität I^* des eingestrahlten Lichts, dem Photoionisierungsquerschnitt σ der betrachteten Ionisierung und der Länge l des Ionisierungsbereichs im Einlaßsystem des Spektrometers [3),4)]:

$$I = I^* n \sigma l \qquad (3)$$

Gleichung (3) gilt unter der Voraussetzung, daß der Exponent $\sigma n l$ in der Funktion $\exp(-\sigma n l)$ des Lambert-Beerschen Gesetzes klein ist. Dann kann $\exp(-\sigma n l)$ gleich $(1 - \sigma n l)$ gesetzt werden. Diese Bedingung ist erfüllt, denn die Teilchenzahldichte n beträgt bei einem Probendruck von 0.1 Torr ca. 3×10^{15} Moleküle/cm^3, σ und l sind von der Größenordnung 10^{-18} cm^2 bzw. 1 cm.

Liegt ein Gemisch von mehreren Molekülsorten vor, so resultiert ein PE-Spektrum, das als eine Linearkombination der Spektren der einzelnen Komponenten aufgefaßt werden kann [5]. Werden die Teilchenzahldichten der nebeneinander vorliegenden Molekülsorten geändert, so führt dies zu Änderungen in den relativen Intensitäten der für die jeweilige Molekülsorte charakteristischen PE-Banden.

Ein Gemisch von mehreren Molekülsorten kann im Einlaßsystem des Photoelektronenspektrometers auf verschiedene Weise erzeugt werden:

a) Die zu ionisierende Probe wird von vornherein als Gemisch eingesetzt [5].

b) Das Gemisch wird im Einlaßsystem des Spektrometers erzeugt. Das kann z.B. durch eine thermisch induzierte chemische Reaktion im Einlaßsystem erreicht werden [6)-63)]. In den meisten der zitierten Arbeiten werden organische Moleküle thermisch zersetzt, um instabile Moleküle zu erzeugen und diese photoelektronenspektroskopisch zu untersuchen [6)-42)].

In einem Teil der zitierten Arbeiten wird von der Möglichkeit Gebrau gemacht, durch Temperaturänderung das chemische Gleichgewicht einer Reaktion zu ändern [45)-63)]. Nur in wenigen dieser Arbeiten werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen PE-Spektroskopie (PES) quantitativ ausgewertet, um an Hand der temperaturabhängigen Zusammensetzung des ionisierten Molekülsortengemisches thermodynamische Daten zu gewinnen [46),48),49),52),53),55),59)-63)].

In keiner Arbeit wird versucht, durch gezielte Änderungen der Reaktionsbedingungen im Einlaßsystem des Spektrometers auch kinetische Daten einer unimolekularen thermischen Zersetzungsreaktion zu messen. Die kinetischen Daten der zitierten Thermolysereaktionen [6)-42)] sind nicht Gegenstand dieser Untersuchungen, so daß die Reaktionsbedingungen (Länge des geheizten Einlaßsystems, Temperatur) einfach so gewählt werden, daß die Reaktion möglichst vollständig abläuft und das PE-Spektrum der Produktmoleküle nur wenig durch Überlagerung mit den Spektren der Ausgangsverbindungen gestört wird. Die Reaktionszeit wird in den zitierten Arbeiten nicht angegeben; sie wird im gegebenen Einlaßsystem als ausreichend vorausgesetzt und ggf. durch Temperaturerhöhung kompensiert. Alle zitierten Thermolysereaktionen sind praktisch irreversibel verlaufende Reaktionen. Die Rückreaktionen sind meistens bimolekular und werden von den im Einlaßsystem vorgegebenen Reaktionsbedingungen (niedriger Druck, Fließsystem) nicht begünstigt. In einigen Arbeiten ist der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktzusammensetzung deutlich zu erkennen, so z.B. bei der Bildung von Thiiran aus Ethan-1.2-dithiol [11] und bei der Thermolyse von Methylamin [12)].

In anderen Arbeiten wird außerhalb des Einlaßsystems bei höheren Drucken (> 1 Torr) in einem Rohrofen eine chemische Reaktion durchgeführt, wobei zwei oder mehr Reaktionspartner miteinander reagieren. Die Produkte werden über eine Druckstufe in das PE-Spektro-

meter geleitet [80]. In diesen Arbeiten von Bock et.al. wird zwar die Reaktionstemperatur optimiert, aber es werden keine Aussagen über die kinetischen Daten der Reaktion gemacht.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung einiger ausgewählter chemischer Reaktionen mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie. Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, aus der quantitativen Analyse der Produktzusammensetzung thermodynamische bzw. kinetische Daten für diese Reaktionen in der Gasphase und unter vermindertem Druck zu gewinnen.

Der statistisch-thermodynamische Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K einer unimolekularen Umlagerungsreaktion $B \rightleftharpoons A$ ist [65]

$$K = \frac{n_A}{n_B} = \frac{g_A}{g_B} \frac{Q_A}{Q_B} \exp\left(-\frac{\Delta E_o}{R\,T}\right) \qquad (4)$$

Hierbei sind n_A und n_B die Teilchenzahldichten der Moleküle A und B, g_A und g_B sind die Entartungsfaktoren, Q_A und Q_B sind die inneren Zustandssummen der Moleküle A und B, ΔE_o, R und T sind die Energiedifferenz zwischen den Gesamtenergien E_A und E_B der Moleküle A und B bei 0 K (vgl. Abb. 1), die allgemeine Gaskonstante und die absolute Temperatur.

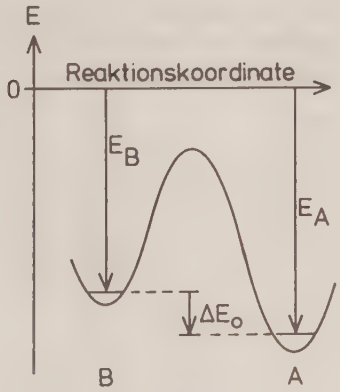


Abb. 1: Energiediagramm der Reaktion $B \rightleftharpoons A$

Die Teilchenzahldichte n_B im Verlauf der irreversiblen unimolekularen Reaktion B $\longrightarrow$ A ist durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r und die Reaktionszeit t_r gegeben [65]:

$$\frac{n_B}{n_{B_o}} = \exp(- k_r\, t_r) \qquad (5)$$

n_{B_o} und n_B sind die Teilchenzahldichten B zu Beginn der Reaktion (t_r=0 s) bzw. zur Zeit t_r.

Die Gleichgewichtskonstante K einer Gleichgewichtsreaktion und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r einer unimolekularen Reaktion können unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen berechnet werden, indem die Produktzusammensetzung an Hand der temperaturabhängigen PE-Spektren analysiert wird. Für eine quantitative Auswertung der temperaturabhängigen PE-Spektren müssen Methoden zur Verfügung stehen, die die relativen Beiträge der einzelnen Komponenten zum Gesamtspektrum ermitteln.

Im Abschnitt 3 werden solche Auswertungsmethoden diskutiert. Diese Methoden setzen voraus, daß das zu analysierende PE-Spektrum in digitaler Form vorliegt. Deshalb werden zunächst im Abschnitt 2 die apparativen und experimentellen Voraussetzungen für die Registrierung der PE-Spektren beschrieben.

Im Abschnitt 4 werden Beispiele für thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen quantitativ ausgewertet und im Abschnitt 5 wird die Kinetik einer Dissoziationsreaktion photoelektronenspektroskopisch untersucht.

2. Experimenteller Teil

2.1 Photoelektronenspektrometer

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem modifizierten Perkin-Elmer PS 16/18-Spektrometer gemessen.

Als Photonenquelle wird eine Edelgas-Resonanzstrahlungslampe [66),67)] verwendet. Die Spektrallinien werden in einer Gleichstrom-Gasentladung unter vermindertem Druck erzeugt. Bei Verwendung von Helium beträgt der Entladungsstrom ca. 90 mA bei einer Brennspannung von ca. 560 V.

Die He-I-Strahlung ($h\nu$ = 21.21 eV) trifft fensterlos durch eine kapillare Differenzdruckstufe auf die Gasmoleküle im Einlaßsystem. Eine zweistufige Drehschieberpumpe saugt das Helium aus der Lampe ab und vermindert Selbstabsorption der He-I-Strahlung in der Kapillare und verbessert den Enddruck in der Hochvakuumkammer. Der Helium-Druck in der Lampe beträgt ca. 250 - 300 mTorr, gemessen mit einem Wärmeleitungs-Vakuummeter an der Meßstelle M_1 (vgl. Abb. 2).

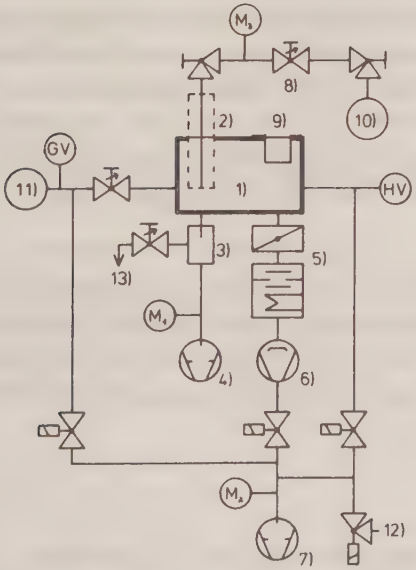


Abb. 2: Schematische Darstellung des Spektrometervakuumsystems

1) Hochvakuumkammer
2) Einlaßsystem
3) Resonanzstrahlungslampe
4) Drehschieberpumpe
5) Baffle/Plattenventilkombination
6) Diffusionspumpe
7) Drehschieberpumpe
8) Feinregulierventil für Probe
9) Kühlfalle
10) Vorratsbehälter für Probe
11) Vorratsbehälter für Eichgas
12) Belüftungsventil
13) Anschluß der Helium-Bombe

GV = Grobvakuummeter
HV = Hochvakuummeter
M_1 bis M_3 = Wärmeleitungsvakuummeter

Als Elektronen-Analysator wird ein elektrostatischer 127°-Zylinderkondensator [68),69)] aus Messing mit einem mittleren Radius von r_o=10 cm und einem Plattenabstand von 2 cm verwendet [70)] (vgl. Abb. 3). An der inneren Analysatorplatte liegt die Ablenkspannung U_i, an der äußeren Analysatorplatte die Ablenkspannung $U_a = -U_i$ an.

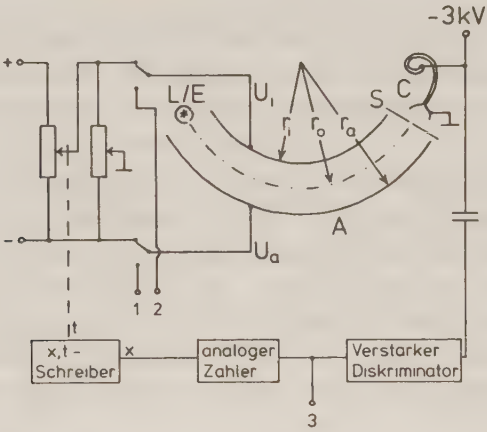


Abb. 3: Schematische Darstellung der Analysator- und Detektoreinheit; L/E = Lampe/Einlaßsystem, A = Analysator, S = Spalt, C = Channeltron, r_i = Radius der inneren Analysatorplatte, r_o = mittlerer Radius, r_a = Radius der äußeren Analysatorplatte, 1, 2 = Anschluß der Analysatorspannungsversorgung durch den Mikrocomputer (Abschnitt 2.3), 3 = Anschluß der digitalen Zähleinheit des Mikrocomputers (Abschn. 2.3)

Die kinetische Energie der Photoelektronen, die auf eine Kreisbahn mit dem mittleren Radius r_o abgelenkt werden, ist eine Funktion der angelegten Plattendifferenzspannung $\Delta U = U_i - U_a$ sowie des Radienverhältnisses r_a/r_i des äußeren und des inneren Zylinders [68),69)]:

$$E_{kin} = \frac{(U_i - U_a)\, e}{2 \ln(r_a/r_i)} \quad \text{(eV)} \qquad (6)$$

e ist die Elementarladung. Die Plattenspannungen des Analysators werden entweder von der Geräteelektronik (vgl. Abb. 3) oder von dem Mikrocomputersystem (vgl. Abschnitt 2.3) gesteuert.

Die fokussierten Photoelektronen treffen durch einen justierbaren Spalt auf einen Elektronenvervielfacher (Channeltron). Die dadurch erzeugten Signale werden von der Geräteelektronik verstärkt. Die Aufzeichnung der pro Zeiteinheit registrierten Signale in Abhängigkeit von der Analysatorspannung ergibt das PE-Spektrum. Die Aufzeichnung erfolgt entweder in analoger Form mit einem Blattschreiber oder in digitaler Form mit dem Mikrocomputersystem, dessen Aufbau im Abschnitt 2.3 kurz dargestellt wird.

Der Analysator ist in einer vitongedichteten, nicht ausheizbaren Hochvakuumkammer aus unmagnetischem Edelstahl untergebracht. Als Hochvakuumpumpe wird eine Edwards E 02-Diffusionspumpe verwendet (vgl. Abb. 2).Das Saugvermögen für Luft wird durch die Baffle/Plattenventilkombination auf ca. 80 l/s gedrosselt (Katalogangabe). Der Enddruck beträgt bei Verwendung von Edwards 704-Silikonöl ca. 4×10^{-5} Torr. Der Arbeitsdruck hängt vom Probendruck im Einlaßsystem ab und beträgt ca. $5 - 8 \times 10^{-5}$ Torr.

Der Analysator ist zur Abschirmung des Erdmagnetfeldes mit einer 1.5 mm dicken μ-Metall-Abschirmung umgeben. Die Permeabilität des Materials wird in den Geräteunterlagen nicht angegeben.

Eine Kühlfalle mit flüssiger Luft in der Hochvakuumkammer schützt die Diffusionspumpe vor Verunreinigung durch Probenmoleküle und vermindert die Kontamination der Analysatoroberfläche durch Probenmoleküle.

Das obere Ende der Lampenkapillare ist mit einer Gaszuführung für Eichgase versehen.

Zur Aufnahme der He-II-Spektren von Thioanisol und Vinylmethylsulfid wurde eine Photonenquelle der Fa. Helectros-Developments verwendet. Die winkelabhängigen He-I-Spektren von Tetramethyldiphosphin wurden mit dem ADES 400-Spektrometer der Fa. Vacuum Generators registriert.

2.2 Heizbare Einlaßsysteme

Für die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen bei variabler Probentemperatur wurde das Einlaßsystem des PS 16-Spektrometers durch ein heizbares System ersetzt.

2.2.1 Einlaßsystem für thermodynamische Untersuchungen

Das einfachste heizbare Einlaßsystem besteht aus einem Rohr aus unmagnetischem Edelstahl mit 6 mm Innendurchmesser (vgl. Abb. 4).

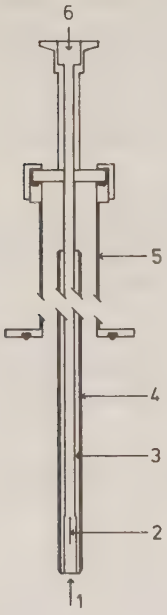


Abb. 4: Heizbares Einlaßsystem für thermodynamische Untersuchungen

1) Photonen
2) Austrittsspalt für Photoelektronen
3) Rohr aus Edelstahl; die Heizung erfolgt durch einen bifilar gewickelten Heizleiter
4) Strahlblech
5) Vakuumschaft
6) Probenmoleküle

Die Abmessungen des Austrittsspalts für die Photoelektronen sind 0.1 x 13 mm. Die Heizung erfolgt mit einem bifilar gewickelten Standardheizleiter. Die Temperatur wird im Gasraum ca. 5 mm oberhalb der Ionisierungsregion mit einem Miniatur-Mantelthermoelement gemessen. Die Temperaturanzeige erfolgt mit einem elektrisch kompensierenden Meßgerät. Das Regulierventil für den Probengasdruck wird über eine NW 10-Kleinflanschverbindung angeschlossen.

Das Temperaturprofil über die gesamte Heizzone wurde an 5 Meßstellen mit gepunkteten Chromel-Alumel-Thermoelementen gemessen, die in das Rohr eingeführt wurden und gleichen Abstand voneinander haben. Die Meßstelle Nr. 1 befand sich unmittelbar über der Ionisierungsregion. Die Wandtemperaturen wurden ohne Probengas gemessen. Bei der Registrierung der PE-Spektren von Probenmolekülen bei variabler Temperatur erfolgt die Temperaturkontrolle lediglich durch das fest eingebaute Miniatur-Mantelthermoelement.

Abb. 5 zeigt einige Temperaturprofile bei Temperaturen zwischen 100 und 500 °C. Diese Temperaturprofile sind in den unteren Temperaturbereichen zwischen den Meßstellen 1 und 4 nahezu linear und werden in den oberen Temperaturbereichen zunehmend nicht-linear, weil die Wärmeabführung an den Enden der Heizzone sich stärker bemerkbar macht. Die Temperaturprofile sind unsymmetrisch bezüglich der Meßstelle 3, weil im oberen Bereich der Heizzone (Meßstelle 5) die Wärmeabführung durch Konvektion aus apparativen Gründen eine größere Rolle spielt als in der unteren Heizzone. Wegen der Nicht-Linearität des Temperaturprofils ist dieses einfache heizbare Einlaßsystem für kinetische Messungen ungeeignet.

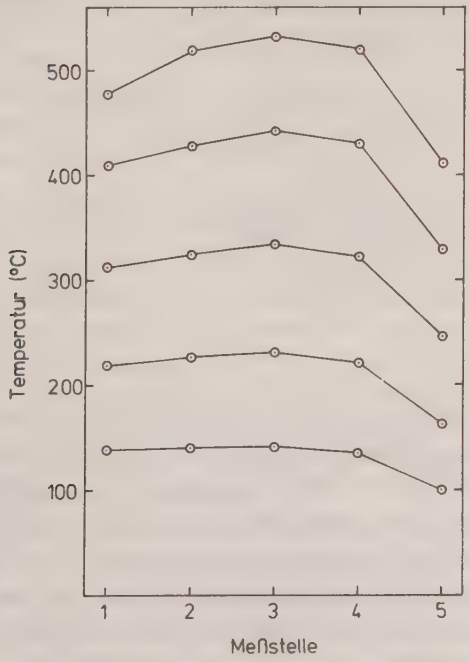


Abb. 5: Temperaturprofile des heizbaren Einlaßsystems in Abb. 4

Bei den Gleichgewichtsmessungen erfolgt die Auswertung nach Gleichung (4) mit 1/T als unabhängiger Variabler, so daß in den oberen Temperaturbereichen eine Abweichung der Temperatur von 20 K eine Unsicherheit in 1/T von ca. 2 % bewirkt. In den unteren Temperaturbereichen ist die Linearität des Temperaturprofils gut, so daß hier keine zusätzlichen Unsicherheiten in 1/T zu erwarten sind. Daraus ergibt sich, daß dieses einfache heizbare Einlaßsystem für Messungen von Gleichgewichtskonstanten geeignet ist.

2.2.2 Einlaßsystem für kinetische Untersuchungen

Für die kinetischen Untersuchungen wurde ein heizbares Einlaßsystem konstruiert, das aus mehreren, individuell regelbaren Heizzonen besteht. Dadurch läßt sich das Temperaturprofil linearisieren und auch die Kontaktzeit der Probenmoleküle mit der heißen Wand variieren, indem die Länge der Gesamtheizzone verändert wird.

Dieses Einlaßsystem besteht aus einem dünnwandigen (0.2 mm) Edelstahlrohr von 4.5 mm Innendurchmesser, das auf einer Länge von 29 cm von 12 kleinen Öfen à 2.4 cm Länge geheizt wird. Ein Ofen besteht aus einem Cu-Rohr, auf dessen Außenfläche ein 0.12 mm starker Heizdraht aus Kanthal DSD axial gewickelt ist (vgl. Abb. 6).

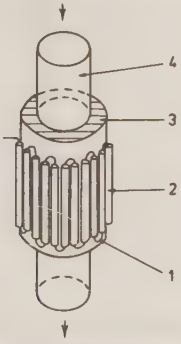


Abb. 6: Detailbild eines Ofens des heizbaren Einlaßsystems für kinetische Messungen

1) Heizdraht (Kanthal DSD, 0.12 mm)
2) Keramikröhrchen
3) Cu-Rohr
4) Edelstahlrohr

Keramik-Isolierröhrchen schützen die einzelnen Heizdrahtschleifen gegen Kurzschluß. Als Heizstromzuführungen werden Cu-Drähte verwendet. Die einzelnen Heizungen sind im Stromkreis parallel geschaltet (Abb. 7). Die Heizleistung jedes Ofens kann mit einem Potentiometer individuell geregelt werden. Die Cu-Röhrchen der einzelnen Öfen sind jeweils durch eine 2 mm dicke Keramikscheibe getrennt, um den thermischen Kontakt gering zu halten und den Temperaturgradienten zur evtl. unbeheizten Zone groß zu machen. Zur weiteren Erhöhung des

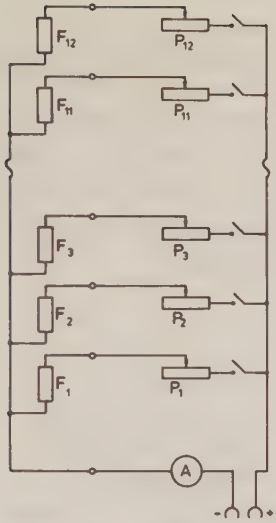
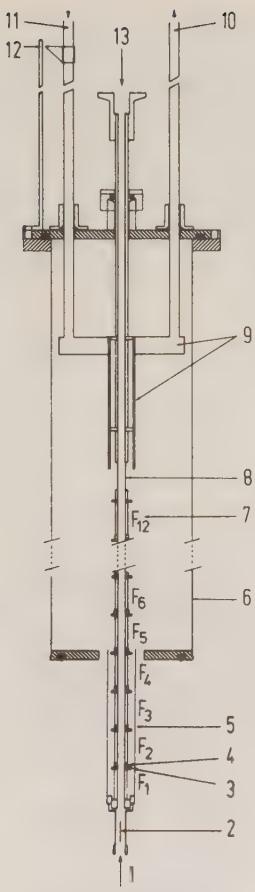


Abb. 7: Schaltplan für die Heizstromversorgung

Temperaturgradienten wird ein wassergekühltes Cu-Rohr über die unbeheizten Öfen geschoben (vgl. Abb. 8).

Abb. 8 zeigt die Prinzipzeichnung dieses Einlaßsystems. Das Ventil zur Regulierung des Probengasdrucks wird über eine NW 10-Kleinflanschverbindung an das innere Edelstahlrohr angeschlossen. Der untere Teil des Einlaßsystems mit dem Austrittsspalt (0.1 x 13 mm) für die Photoelektronen ist aus Edelstahl gearbeitet und wird an das Heizrohr angeschraubt. Dies erleichtert die Reinigung der Ionisierungsregion. Ein dünnwandiges Edelstahlrohr wird als Strahlblech für die Heizzonen 1 - 5 verwendet und schirmt den Analysator gegen thermische Elektronen ab. Die Cu-Rohre der Öfen Nr. 1 und 12 sind hart an das innere Edelstahlrohr angelötet. Dadurch ist der Arbeitsbereich dieses Einlaßsystems auf Temperaturen unter 700 ^{o}C beschränkt. Mit diesem Einlaßsystem können im gereinigten Zustand bei Raumtemperatur Halbwertsbreiten der Argon-Bande von ca. 20 meV gemessen werden. Bei Temperaturen über 250 ^{o}C treten Auflösungsverschlechterungen auf ca. 50 meV Halbwertsbreite der Argon-Bande auf, die möglicherweise durch Verunreinigungen aus den einzelnen Bauelementen bedingt sind. Diese Auflösungsverschlechterungen konnten auch nicht durch Ausheizen des Systems bei 500 ^{o}C und 10^{-3} Torr über 7 Tage beseitigt werden.

Die Reaktionstemperatur wird am Ofen Nr. 1 unmittelbar über der Ionisierungsregion mit einem Miniatur-Mantelthermoelement gemessen. Auf den Keramik-Isolierröhrchen der Heizdrähte sind an jedem Ofen gepunktete Chromel-Alumel-Thermoelemente angebracht, die zum Relativabgleich der einzelnen Ofentemperaturen verwendet werden. Die



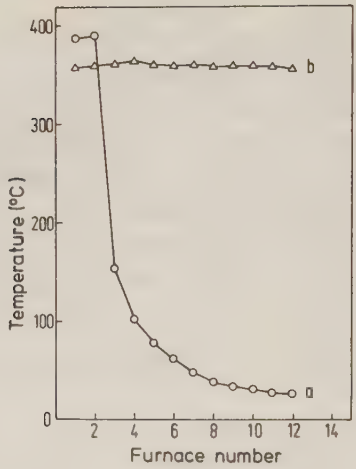


Abb. 9: Temperaturprofile des heizbaren Einlaßsystems in Abb. 8 (Erläuterungen im Text)

Abb. 8: Heizbares Einlaßsystem für kinetische Untersuchungen;

1) Photonen; 2) Austrittsspalt für Elektronen; 3) Cu-Ring zur Führung der Heizstromzuführungen; 4) Keramik-Scheibe; 5) Strahlblech aus Edelstahl; 6) Messing-Schaft; 7) Öfen F_1-F_{12}; 8) inneres Edelstahlrohr; 9) wassergekühltes Cu-Rohr; 10)+11) Kühlwasser; 12) Anzeigevorrichtung für das gekühlte Cu-Rohr

Ofentemperaturen liegen wegen der Wärmeverluste i.a. höher als die im Gasstrom gemessene Reaktionstemperatur. Die Thermospannungen aller Thermoelemente werden mit einem elektrisch kompensierenden Temperaturmeßgerät gemessen.

Abb. 9 zeigt zwei typische Temperaturprofile der Ofentemperaturen. Kurve a) zeigt den Temperaturverlauf in den ungeheizten Öfen, wenn nur die Öfen Nr. 1 und 2 geheizt werden. Der Temperaturgradient ist so groß, daß bei kinetischen Messungen keine Verfälschung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches durch Reaktion der Probenmoleküle in der ungeheizten Zone zu erwarten ist. Kurve b) zeigt das konstante Temperaturprofil über die gesamte Heizzone, wenn alle Öfen geheizt und individuell geregelt werden.

2.3 Digitale Datenerfassung

Zur numerischen Auswertung der PE-Spektren ist es notwendig, die Spektren in digitaler Form zu erhalten. Als digitales Datenerfassungsgerät wird ein Mikrocomputer [60] auf der Basis des 8-bit Mikroprozessors MC 6800 von Motorola verwendet. Das Blockschaltbild in Abb. 10 zeigt schematisch den Aufbau des Mikrocomputersystems.

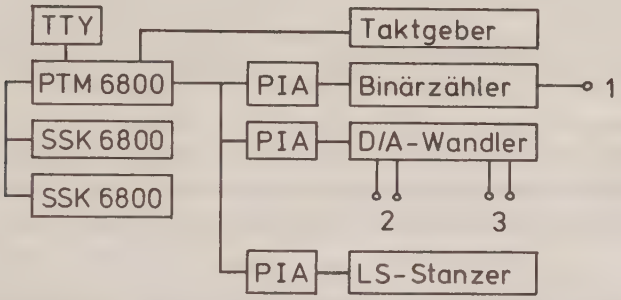


Abb. 10: Blockschaltbild des Mikrocomputersystems zur digitalen Datenerfassung; 1) Eingang der Impulse von der Spektrometerelektronik, 2) Ausgang für die Analysatorspannungen, 3) Ausgang zur Steuerung der Bildschirmanzeige des Spektrums

Der Mikrocomputermodul PTM 6800 (Fa. PEP Elektronik Systeme) enthält den Mikroprozessor MC 6800, die Steuerlogik, das MIKBUG-Betriebssystem von Motorola und eine 20 mA-Sereal-Schnittstelle für den Anschluß einer Teletype (TTY). Die beiden Speichermodule SSK 6800 (Fa. PEP Elektronik Systeme) enthalten je 4 KByte statische RAM-Speicher für das Anwenderprogramm und für die Daten. Die Schnittstellen für den Anschluß des Spektrometers und des Bildschirms werden über die Peripherie-Interface-Adapter (PIA)-Bausteine MC 6820 von Motorola an den Modul PTM 6800 angeschlossen.

Der Mikrocomputer kontrolliert die Spannungen des Analysators und zählt in einer vorgegebenen Zeit (Kanalöffnungszeit) die Impulse, die vom Spektrometer bei der Registrierung der Photoelektronen erzeugt werden. Die Kanalöffnungszeit wird vom Taktgeber kontrolliert. Die Zählraten werden gespeichert. Jedes Spektrum besteht aus einer

frei wählbaren Anzahl von Datenpunkten (Kanälen). Anstelle einer einzigen Aufnahme wird das Spektrum z-mal bei kleiner Kanalöffnungszeit registriert. Die Einzelspektren werden addiert. Hierbei wächst das Signal linear mit der Zahl der Durchläufe (scans), das Rauschen dagegen nur mit $\sqrt{z}$ [82].

Für die Datenein- und -ausgabe steht eine Teletype zur Verfügung. Wegen der relativ niedrigen Datenübertragungsrate von 120 bit/s und der Ausgabe der Daten im ASCII-Code dauert die Ausgabe eines Spektrums auf Lochstreifen über den Lochstreifenstanzer der TTY relativ lange (ca. 10 Minuten für 1024 Kanäle). Bei der Lochstreifenausgabe im Binärcode auf einen schnellen Lochstreifenstanzer reduziert sich die Ausgabezeit auf ca. 0.5 Minuten für 1024 Kanäle. Die Datenausgabe beschränkt sich auf die Ausgabe der Zählraten in den einzelnen Kanälen. Die Zuordnung der einzelnen Kanäle zu den entsprechenden Ionisierungspotentialen erfolgt durch Registrierung eines Eichgasspektrums und nachfolgende Kalibrierung der IP-Achse.

Für die numerische Auswertung der digitalisierten Spektren steht der Computer TR 440 des Rechenzentrums der Universität Marburg zur Verfügung. Die Binärzahlen auf dem Lochstreifen werden mit Hilfe eines FORTRAN-IV-Programms in den Dezimalcode umkodiert. Die dezimalen Zählraten eines Spektrums werden in einer Datei auf einem externen Massenspeicher archiviert *) und können von anderen FORTRAN-Programmen gelesen und ausgewertet werden. Die Angaben für die Kalibrierung der IP-Achse des Spektrums werden nach der Auswertung der Eichgasspektren ebenfalls archiviert.

Die routinemäßige grafische Ausgabe der Spektren auf dem Benson-Plotter des Rechenzentrums geschieht mit einem FORTRAN-Unterprogramm. Mit Hilfe eines speziellen Programms des Rechenzentrums kann die grafische Information für den Benson-Plotter auch auf den Geagraph-Aristomat Zeichentisch übertragen werden. Die meisten der in der vorliegenden Arbeit abgebildeten Spektren sind verkleinerte Fotografien von Aristomat-Zeichnungen.

---

*) Ich danke Herrn Dr. H.-L. Hase für die Beratung und Unterstützung bei der Archivierung der Spektren.

3. Numerische Methoden

In diesem Abschnitt sollen die numerischen Methoden vorgestellt und getestet werden, mit deren Hilfe aus den PE-Spektren von Molekülsortengemischen die Beiträge der einzelnen Komponenten zum Gesamtspektrum ermittelt werden können.

Mit der im Abschnitt 2 beschriebenen Meßanordnung ist es nicht möglich, Absolutmessungen von Teilchenzahldichten für Moleküle durchzuführen, weil sowohl I^* als auch σ in Gleichung (3) unbekannt sind. Die numerischen Methoden sind demzufolge so anzulegen, daß sie die relativen Beiträge der einzelnen Komponenten zum Gesamtspektrum angeben.

Die Methoden sind grundsätzlich nicht in der Zahl der Komponenten beschränkt. Es hängt aber im konkreten Fall von dem gemessenen Gesamtspektrum ab, welche und wieviele Komponenten im einzelnen ausgewertet werden können.

Vor einer detailierten Beschreibung dieser Methoden sollen drei Begriffe definiert und erläutert werden, die bei der Formulierung der numerischen Methoden wichtig sind:

- Die Modellgleichung ist der formelmäßige (analytische) Ansatz zur Berechnung eines simulierten PE-Spektrums. In die Modellgleichung gehen frei variierbare Parameter ein.
- Mit der Fehlerfunktion wird die zahlenmäßige Übereinstimmung des berechneten (simulierten) mit dem experimentellen PE-Spektrum in einem diskreten Kanal erfaßt (z.B. als Differenz der Spektren). Die in jedem Kanal auftretende Abweichung (=Fehler) ist eine Funktion der Parameter in der Modellgleichung. Es gibt so viele Fehlerfunktionen wie Meßpunkte (Kanäle).
- Die Zielfunktion ist das numerische Kriterium, nach dem die Güte der Fehlerfunktion und damit der Simulation des Spektrums durch die Modellgleichung insgesamt bewertet wird (z.B. die Fehlerquadratsumme). Die Parameter der Modellgleichung werden auf die Zielfunktion hin optimiert, so daß diese einen ausgezeichneten Wert (z.B. Minimum der Fehlerquadratsumme) annimmt.

Die Fehlerfunktionen für einen gegebenen Parametersatz $\underline{p}$ *) werden in einem eindimensionalen Vektor

$$\underline{f}^T = (f_1(\underline{p})\ f_2(\underline{p})\ \ldots\ f_n(\underline{p})) \qquad (7)$$

dargestellt, dessen Länge n durch die Anzahl der experimentellen Meßpunkte gegeben ist. Während die Fehlerfunktion $f_i(\underline{p})$ lediglich die "Güte" einer Spektrensimulation für den Punkt i beschreibt, gehen in den Wert für die Zielfunktion $F(\underline{p})$ die Werte aller Fehlerfunktionen ein.

Die numerischen Methoden lassen sich grundsätzlich in zwei Gruppen einteilen:

(1) Methoden, die mit einer Fehlerfunktion auf Grund einer Modellgleichung arbeiten und eine Zielfunktion formulieren. Die Parameter der Modellgleichung werden in dem Sinn optimiert, daß die Fehlerquadratsumme als Zielfunktion minimal wird. Die Parameter in der Modellgleichung können linear und/oder nicht-linear sein.

(1.1) Nicht-lineare und lineare Parameter gehen z.B. dann in die Modellgleichung ein, wenn die Banden eines PE-Spektrums durch nicht-lineare analytische Funktionen (z.B. Gauß- und Lorentzfunktionen) simuliert werden, deren Parameter optimiert werden. Das experimentelle Gesamtspektrum $\underline{y}^g_{exp}$ soll durch eine Linearkombination von l Funktionen G simuliert werden. Die Modellgleichung für das berechnete Spektrum $\underline{y}_{ber}$ läßt sich dann wie folgt formulieren:

$$y_{ber,i} = \sum_{j}^{l} G(\underline{p}_j, x_i) \qquad (i=1,2,\ldots n) \qquad (8)$$

Mit $\underline{p}_j$ wird der Parametersatz für die j-te Funktion G gekennzeichnet (vgl. Abschnitt 3.3); x_i kennzeichnet die Lage des i-ten Kanals auf der IP-Achse und $y_{ber,i}$ sind die Komponenten des Vektors $\underline{y}_{ber}$. Im Vektor $\underline{p}$ sind alle

---

*) Unterstrichene Kleinbuchstaben repräsentieren Vektoren; unterstrichene Großbuchstaben repräsentieren Matrizen; der Hochindex T kennzeichnet die Transponierte eines Vektors bzw. einer Matrix.

m Parameter p_k (k=1,2,...,m) zusammengefaßt:

$$\underline{p}^T = (p_1\ p_2\ p_3\ \ldots\ p_k\ \ldots\ p_m) \qquad (9)$$

Der Vektor $\underline{y}^g_{exp}$ repräsentiert das experimentelle Gesamtspektrum mit den Komponenten $y^g_{exp,i}$ (i=1,2,...,n). Für die i-te Fehlerfunktion gilt:

$$f_i(\underline{p}) = y^g_{exp,i} - y_{ber,i} \qquad (10)$$

Die Zielfunktion ist die Fehlerquadratsumme $F(\underline{p})$:

$$F(\underline{p}) = \underline{f}^T\,\underline{f} \qquad (11)$$

Die Festlegung von Anzahl, Form und Lage der einzelnen Funktionen G geschieht zweckmäßigerweise so, daß charakteristische Banden der einzelnen Komponenten simuliert werden. Voraussetzung dazu ist eine eindeutige Zuordnung der Banden zu den einzelnen Komponenten. Die relativen Beiträge der einzelnen Komponenten zum Gesamtspektrum können dann aus den Intensitätsverhältnissen dieser charakteristischen Banden berechnet werden, wobei die Intensität einer Bande durch das Integral der sie simulierenden Funktion approximiert wird.

(1.2) In die Modellgleichung gehen nur lineare Parameter ein, wenn das experimentelle Gesamtspektrum eines Molekülsortengemisches durch eine Linearkombination der experimentellen PE-Spektren der einzelnen Komponenten simuliert wird. Die Wichtungsfaktoren p_j für die Beiträge der m Komponentenspektren $\underline{y}^{(j)}_{exp}$ zum Gesamtspektrum werden in der Weise optimiert, daß die Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Gesamtspektrum optimal wird. Die Modellgleichung läßt sich wie folgt formulieren:

$$\underline{y}_{ber} = \sum_j^m p_j\,\underline{y}^{(j)}_{exp} \qquad (12)$$

Die Fehlerfunktionen und die Zielfunktion sind entsprechend den Gleichungen (10) und (11) definiert.

Voraussetzung für die Anwendung der Modellgleichung (12) ist, daß neben dem PE-Spektrum des Gemisches auch die PE-Spektren der reinen Komponenten bekannt sind und daß die Registrierbedingungen so gewählt werden, daß die Spektren untereinander vergleichbar sind. Diese Voraussetzungen können bei einer irreversiblen Thermolysereaktion erfüllt werden, wo die reine Ausgangsverbindung B bei Raumtemperatur (keine Reaktion), das Produkt A bei genügend hoher Reaktionstemperatur und ausreichend langer Reaktionszeit (vollständige Reaktion) in reiner Form vorliegen und sich ein Gemisch von B und A bei einer geeigneten Kombination von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit einstellt. Auf diese Weise kann die Kinetik einer irreversiblen Thermolysereaktion gemessen werden.

Im Abschnitt 3.1 werden Optimierungsmethoden erläutert, mit denen die Parameter der Modellgleichungen (8) und (12) auf die Zielfunktion (11) hin optimiert werden können. Im Abschnitt 3.2 folgt eine Fehleranalyse für die optimierten Parameter. Im Abschnitt 3.3 werden analytische Bandenfunktionen G zur Simulation von PE-Spektren vorgestellt und die Leistungsfähigkeit von zwei Computerprogrammen für nicht-lineare Ausgleichsrechnung quantitativ verglichen.

(2) Methoden, die ebenfalls von der Modellgleichung (12) ausgehen, in der aber die Spektren $\underline{y}_{exp}^{(j)}$ der einzelnen Komponenten nicht bekannt sind. Da $\underline{y}_{ber}$ nicht explizit berechnet werden kann, können auch keine Fehlerfunktionen und damit auch keine Zielfunktion berechnet werden, auf die hin die Parameter p_j optimiert werden sollen.

Zu diesen Methoden gehört die "stripping"-Technik, die von Peel et al. [12),59)] verwendet wird. Die beiden Komponentenspektren werden aus zwei Gesamtspektren gewonnen, zu denen die Komponentenspektren unterschiedlich stark beitragen [59),61),63)], indem Schätzwerte für die Wichtungsfaktoren eingesetzt werden. Ursprünglich ist diese Methode verwendet worden, um aus dem Gesamtspektrum der Produkte einer Pyrolysereaktion das unbekannte Spektrum eines Produkts zu gewinnen, indem die bekannten Spektren der übrigen Produktkomponenten vom Gesamtspektrum abgezogen werden [12),59),81)].

Die "stripping"-Technik wird im Abschnitt 3.4 dargestellt und kritisch bewertet.

Im Abschnitt 3.5 sollen noch einige andere numerische Verfahren diskutiert werden, die sich mit der Glättung von PE-Spektren und mit deren 2. Ableitung sowie mit der Möglichkeit der Auflösungsverbesserung durch Dekonvolution befassen.

3.1 Optimierungsmethoden für Quadratsummen

In den Methoden der Gruppe (1.1) wird die Fehlerquadratsumme als Zielfunktion definiert:

$$F(\underline{p}) = \underline{f}^T \underline{f} \longrightarrow \text{Minimum} \qquad (13)$$

Im Parametersatz $\underline{p}$ sind die linearen und nicht-linearen Parameter für die Funktionen G zusammengefaßt (vgl. Abschnitt 3.1.1) und im Vektor $\underline{f}$ die n Fehlerfunktionen. Gesucht wird der Parametersatz $\underline{p}$, für den die Zielfunktion $F(\underline{p})$ den kleinsten Wert hat. Einen Überblick über die bekanntesten Methoden zur Minimierung von Quadratsummen gibt die folgende Tabelle 1 [71].

Suchmethoden	Gradientenmethoden
POWELL	GAUSS-NEWTON MARQUARDT LEVENBERG

Tab. 1: Optimierungsmethoden für Quadratsummen [71]

Alle Methoden arbeiten iterativ, d.h. ein vorgegebener Satz von Startparametern $\underline{p}^o$ wird durch Korrekturen $\Delta \underline{p}$ in der Weise abgeändert, daß der Betrag der Zielfunktion kleiner wird. Die iterative Arbeitsweise ist notwendig, weil die nicht-linearen Parameter der analytischen Funktionen nicht in einem Schritt optimiert werden können. Die linearen Parameter der Modellgleichung (12) können dagegen in einem Schritt optimiert werden.

Die POWELL-Methode [71),72)] arbeitet als Suchmethode nur mit der Zielfunktion und benötigt keine partiellen Ableitungen. Dies ist dort von Vorteil, wo die partiellen Ableitungen der Fehlerfunktionen nach den Parametern nicht explizit angegeben werden können. Nachteilig bei dieser Methode ist der relativ hohe Rechenaufwand. Eine Arbeit von Allen und McMeeking [73)] befaßt sich eingehend mit der Powell-Methode. In den Fällen, wo die partiellen Ableitungen ohne Schwierigkeiten explizit angegeben werden können, hat diese Methode offensichtlich keinerlei Vorteile gegenüber den Gradientenmethoden. Aus diesem Grund wird die Powell-Methode in der vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Die Gradientenmethoden benutzen die 1. Ableitung der Fehlerfunktionen nach den Parametern, um die Korrekturen $\Delta \underline{p}$ zu berechnen:

$$\Delta \underline{p} = \underline{p}^{k+1} - \underline{p}^{k} \tag{14}$$

k kennzeichnet die Anzahl der Iterationen. Anschaulich bedeutet dies, daß in jedem Kanal für jeden Parameter geprüft wird, in welcher Richtung der Parameter korrigiert werden muß, damit der Fehler kleiner wird (vgl. gestrichelte Linie in Abb. 11).

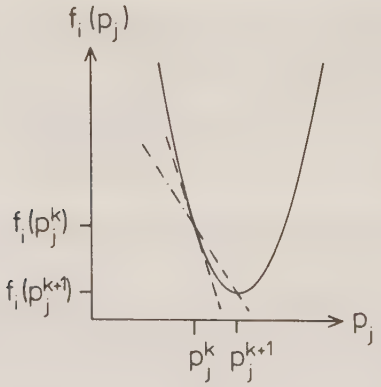


Abb. 11: Fehlerfunktion f_i als Funktion des Parameters p_j

Die partiellen Ableitungen nach den Parametern p_j werden üblicherweise in der Jakobi-Matrix $\underline{J}$ zusammengefaßt:

$$\underline{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial p_1} & \frac{\partial f_1}{\partial p_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial p_m} \\ \frac{\partial f_2}{\partial p_1} & \frac{\partial f_2}{\partial p_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial p_m} \\ \vdots & & & \\ \frac{\partial f_n}{\partial p_1} & \frac{\partial f_n}{\partial p_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial p_m} \end{pmatrix} \qquad (15)$$

Damit lassen sich die 1. Ableitungen $\underline{F}_p(\underline{p})$ der Zielfunktion $F(\underline{p})$ nach den Parametern wie folgt schreiben:

$$\underline{F}_p(\underline{p}) = 2\, \underline{J}^T\, \underline{f} \qquad (16)$$

$\underline{F}_p(\underline{p})$ ist ein eindimensionaler Vektor der Länge m; die Komponenten dieses Vektors geben an, in welcher Richtung der entsprechende Parameter geändert werden muß, damit die Zielfunktion F kleiner wird. Die GAUSS-NEWTON-Methode [71] setzt voraus, daß der Startparametersatz $\underline{p}^o$ bereits nahe am gesuchten Minimum von $F(\underline{p})$ und damit auch am Minimum des Betrags von $\underline{f}$ ist. Dann lassen sich die Fehlerfunktionen näherungsweise linearisieren (vgl. strichpunktierte Linie in Abb. 11):

$$\underline{f}^{k+1} = \underline{J}\ \Delta\underline{p} + \underline{f}^k \qquad (17)$$

Multiplikation der Gleichung (17) von links mit $2\underline{J}^T$ und Berücksichtigung von Gleichung (16) ergibt die 1. Ableitung der Zielfunktion an der Stelle $\underline{p}^{k+1}$:

$$\underline{F}_p(\underline{p}^k + \Delta\underline{p}) = 2\, \underline{J}^T\, \underline{J}\ \Delta\underline{p} + \underline{F}_p(\underline{p}^k) \qquad (18)$$

Zur Berechnung der Korrekturen $\Delta\underline{p}$ wird gefordert, daß die Zielfunktion $F(\underline{p}^{k+1})$ ein stationärer Punkt sein soll (Minimum), d.h. die 1. Ableitung $\underline{F}_p(\underline{p}^{k+1})$ wird Null. Damit erhält man als Korrektur $\Delta\underline{p}$

der Gauß-Newton-Methode:

$$\Delta \underline{p} = \underline{p}^{k+1} - \underline{p}^{k} = -(\underline{J}^{T}\,\underline{J})^{-1}\;\underline{J}^{T}\,\underline{f}^{k} \qquad (19)$$

Diese Methode geht davon aus, daß $\underline{p}^{k}$ schon sehr nahe am optimalen Parametersatz ist. Wenn dies jedoch nicht der Fall ist, d.h. wenn die Fehlerfunktionen sich nicht an der Stelle $\underline{p}^{k}$ linearisieren lassen, kann die Gauß-Newton-Methode divergieren oder um das Minimum der Zielfunktion oszillieren [71].

In der LEVENBERG-Methode [71),74)] wird deshalb der Betrag der Korrektur $\Delta \underline{p}$ begrenzt, indem die Zielfunktion F mit einem Faktor α gewichtet und proportional den Korrekturen $\Delta \underline{p}$ modifiziert wird:

$$\bar{F} = \alpha F + \Delta \underline{p}^{T}\,\underline{I}\,\Delta \underline{p} \longrightarrow \text{Minimum} \qquad (20)$$

$\bar{F}$ steht für die modifizierte Zielfunktion und $\underline{I}$ ist die Einheitsmatrix. Der Grundgedanke der Levenberg-Methode ist, daß eine Minimierung der Zielfunktion gleichzeitig eine Minimierung der Korrekturen bedeutet. Die Korrekturen der Levenberg-Methode werden wie folgt berechnet:

$$\Delta \underline{p} = -(\underline{J}^{T}\,\underline{J} + \frac{1}{\alpha}\,\underline{I})^{-1}\;\underline{J}^{T}\,\underline{f} \qquad (21)$$

Die Herleitung von Gleichung (21) erfolgt analog zur Herleitung der Gleichung (19) unter Verwendung der modifizierten Zielfunktion $\bar{F}$ in Gleichung (20).

Die Zielfunktion F in Gleichung (20) wird um den Betrag $\Delta \underline{p}\,\underline{I}\,\Delta \underline{p}$ verschlechtert. Dieser Betrag ist umso größer, je größer die Korrekturen $\Delta \underline{p}$ sind; er fällt umso stärker ins Gewicht, je kleiner der Faktor α ist. Bei kleinem α werden dadurch die Korrekturen $\Delta \underline{p}$ klein gehalten, weil auf der Diagonalen der inversen Matrix in Gleichung (21) kleine Werte stehen (starke Dämpfung). Bei großen α (d.h. bei geringer Dämpfung) konvergiert die Levenberg-Methode wie die Gauß-Newton-Methode. Für $\alpha \to \infty$ geht die Iterationsvorschrift (21) in die der ungedämpften Gauß-Newton-Methode über (Gleichung (19)).

Die Levenberg-Methode wurde von Pitha und Jones [75] zusammen mit anderen Optimierungsmethoden für die Anpassung von Gaußfunktionen an IR-Spektren getestet. Die Levenberg-Methode erwies sich mit einer

Abänderung durch Meiron [76] als die effektivste Methode. Die Abänderung besteht darin, daß die Einheitsmatrix der Levenberg-Methode durch eine Diagonalmatrix $\underline{C}$ mit den Diagonalelementen der Matrix $\underline{J}^T \underline{J}$ ersetzt wird:

$$\Delta \underline{p} = -(\underline{J}^T \underline{J} + \frac{1}{\alpha} \underline{C})^{-1} \underline{J}^T \underline{f} \qquad (22)$$

Der Dämpfungsfaktor α wird in folgender Weise optimiert [75]: $F(\underline{p}^k) = F^k$ ist der Wert der Zielfunktion mit dem Parametersatz $\underline{p}^k$. Mit dem Dämpfungsfaktor α_1 wird $F_{\alpha_1}^{k+1}$ berechnet. Wenn $F_{\alpha_1}^{k+1} < F^k$, so wird der Dämpfungsfaktor α_1 mit 10 multipliziert: $\alpha_2 = 10\ \alpha_1$. Dadurch wird die Konvergenz beschleunigt. Wenn aber $F_{\alpha_1}^{k+1} \geq F^k$, so wird α_1 mit 10^{-3} multipliziert: $\alpha_2 = 10^{-3}\ \alpha_1$, d.h. die Korrektur $\Delta \underline{p}$ wird stark gedämpft. Es wird nun noch ein dritter Dämpfungsfaktor berechnet, entweder $\alpha_3 = 2\ \alpha_1$ oder $\alpha_3 = 2\ \alpha_2$, je nachdem, ob $F_{\alpha_1}^{k+1}$ oder $F_{\alpha_2}^{k+1}$ kleiner ist. Mit den beiden Dämpfungsfaktoren, die zu den beiden niedrigsten Werten der Zielfunktion führen, wird nach einem von Pitha und Jones beschriebenen Verfahren eine Interpolationskurve berechnet [75], aus deren Minimum ein weiterer Dämpfungsfaktor α_4 gewonnen wird. Aus diesem Satz von vier Dämpfungsfaktoren wird derjenige als der optimale Wert für die Iteration k+1 angesehen, der zum kleinsten Wert der Zielfunktion führt. Mit diesem optimierten Dämpfungsfaktor wird die Änderung $\Delta \underline{p}$ nach Gleichung (22) berechnet.

Der verbesserte Parametersatz $\underline{p}^{k+1}$ und der zugehörige Dämpfungsfaktor werden im nächsten Iterationsschritt wiederum nach dem vorhin beschriebenen Verfahren weiter verbessert. In jedem Iterationsschritt werden somit 4 verschiedene Parametersätze getestet. Der Vorteil dieser relativ aufwendigen Optimierung des Dämpfungsfaktors besteht darin, daß die Struktur der Ergebnisfläche von $F(\underline{p})$ abgetastet wird und damit die Gefahr vermindert wird, daß das Iterationsverfahren in ein lokales Minimum der Zielfunktion führt, d.h. daß nicht der optimale Parametersatz gefunden wird, der dem absoluten Minimum der Zielfunktion entspricht.

Bei diesem Verfahren ist die Wahl des Startdämpfungsfaktors zu Beginn des Iterationsverfahrens unkritisch; er wird willkürlich $\alpha = 10$ gesetzt.

Das Iterationsverfahren wird abgebrochen, wenn

a) ein vorgegebenes Konvergenzkriterium erreicht wird (vgl. Abschnitt 3.3);
b) eine vorgegebene Iterationszahl erreicht wird;
c) die Zielfunktion $F^{k+1} > F^k$ ist.

Ein FORTRAN-IV-Programm für die modifizierte Levenberg-Methode wurde von Pitha und Jones publiziert [77] *).

Die MARQUARDT-Methode [71),78)] arbeitet wie die Levenberg-Methode mit einer Dämpfung der Korrekturen. Im Gegensatz zur Levenberg-Methode, die eine möglichst große Abnahme der Zielfunktion in einem Iterationsschritt anstrebt, sucht die Marquardt-Methode möglichst große Korrekturen $\Delta \underline{p}$ zu erreichen. Die Marquardt-Methode steht damit zwischen der ungedämpften Gauß-Newton-Methode und der gedämpften Levenberg-Methode. Da die Marquardt-Methode keine offensichtlichen Vorteile gegenüber der Levenberg-Methode aufweist, soll sie in der vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt werden.

Das Rechenzentrum der Universität Marburg stellt in seiner Programmbibliothek den Benutzern das Algol-Unterprogramm FAUSGL zur Verfügung, das eine nicht-lineare Ausgleichsrechnung nach der Gauß-Newton-Methode mit Dämpfung durchführt [79]. Aus der Programmbeschreibung [79] geht nicht hervor, wie die Dämpfung arbeitet.

Die Effektivität des Programms von Pitha und Jones [75),77)] sowie des Programms FAUSGL [79] läßt sich am besten an Hand von simulierten Spektren mit stark überlappten Banden testen, weil hier die Möglichkeit, daß das Iterationsverfahren in einem lokalen Minimum endet, am ehesten gegeben ist.

Zunächst werden nach einer Beschreibung der Fehleranalyse für die iterativ verbesserten Parameter einige für die Zwecke der Spektrensimulation brauchbare analytische Funktionen vorgestellt. Die Auswahl der Funktionen richtet sich nach den zu erwartenden Bandenformen.

---

*) Es ist zu beachten, daß Pitha und Jones als Dämpfungsfaktor $p = 1/\alpha$ bezeichnen.

3.2 Fehleranalyse

Die iterativ verbesserten Parameter $\underline{p}$ sind mit einem Fehler behaftet. Der Standardfehler s_j für den Parameter p_j läßt sich mit den Methoden der Fehlertheorie abschätzen [83]. Danach gilt für den Standardfehler s_j:

$$s_j = \sqrt{\frac{F(\underline{p})}{n - m} \; A_{jj}} \tag{23}$$

In Gleichung (23) ist A_{jj} das j-te Diagonalelement der symmetrischen Matrix $(\underline{J}^T \underline{J})^{-1}$, $F(\underline{p})$ die Fehlerquadratsumme als Funktion des Parametersatzes $\underline{p}$, n die Anzahl der Meßpunkte und m die Anzahl der Parameter in $\underline{p}$.

Für die Auswertung der relativen Bandenintensitäten werden aus den optimierten Parametern einer Bande deren Fläche (Intensität) berechnet und aus den Flächen die relativen Intensitäten. Für den Standardfehler, mit der die berechnete Intensität behaftet ist, gilt das Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauß [83),84)]:

$$s_I = \sqrt{\sum_j \left(\frac{\partial I}{\partial p_j}\right)^2 s_j^2} \tag{24}$$

Der Summationsindex j in Gleichung (24) läuft über alle zur Berechnung der Bandenintensität I benötigten Parameter.

Für den Standardfehler des Intensitätsverhältnisses $R = I_a/I_b$ gilt entsprechend:

$$s_R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial I_a}\right)^2 s_{I_a}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial I_b}\right)^2 s_{I_b}^2} \tag{25}$$

Bei jeder Temperatur wird aus 3 Messungen des Intensitätsverhältnisses das gewichtete Mittel $\bar{R}$ gebildet, wobei als Wichtungsfaktor $w_i = 1/s_{R_i}^2$ für das Intensitätsverhältnis R_i (i=1,2,3) verwendet wird:

$$\bar{R} = \frac{\sum_i w_i \, R_i}{\sum_i w_i} \tag{26}$$

Für das gewichtete Mittel $\bar{R}$ wird der Standardfehler $s_{\bar{R}}$ berechnet [83)]:

$$s_{\bar{R}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \, (R_i - \bar{R})^2}{(n - 1) \sum_i w_i}} \tag{27}$$

3.3 Analytische Bandenfunktionen

Die theoretische Bandenform einer PE-Bande, die nicht durch Schwingungs- und Rotationsverbreiterung, durch Doppler-Effekt und durch apparative Einflüsse gestört ist, sollte mit einer Lorentz-Funktion zu beschreiben sein [85]:

$$y = y_o \frac{1}{1 + \frac{4(x-x_o)^2}{\Delta E_n^2}} \qquad (28)$$

In Gleichung (28) bedeuten x_o, y_o und ΔE_n die Lage des Bandenmaximums auf der IP-Achse, die Bandenhöhe an der Stelle x_o sowie die volle Breite der Bande auf halber Höhe (Halbwertsbreite).

Die natürliche Linienbreite ΔE_n resultiert aus der endlichen Lebensdauer τ des ionischen Zustands:

$$\Delta E_n \, \tau = \hbar \qquad (29)$$

Im allgemeinen ist ΔE_n kleiner als die Bandenverbreiterung durch die thermische Bewegung der Moleküle (Doppler-Effekt) [64]. Nur bei schnellen Dissoziationsprozessen des Molekülions, die τ verkleinern, und bei Rotations- und Schwingungsverbreiterung ist ΔE_n größer als die Doppler-Verbreiterung [64]. Zusätzlich beeinflußt auch die Linienbreite der ionisierenden Strahlung die experimentell gemessene Bandenform und -breite [86].

Doppler-Verbreiterung

Die thermische Bewegung der Moleküle, aus denen die Photoelektronen bei der Ionisation emittiert werden, beeinflußt die kinetische Energie dieser Elektronen, d.h. die Doppler-Verbreiterung ΔE_{th} "überlagert" die natürliche Linienbreite ΔE_n. ΔE_{th} ist proportional der Geschwindigkeitskomponente des bewegten Moleküls in der Beobachtungsrichtung. Nach der kinetischen Gastheorie ist die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung eines Gases normalverteilt. Wenn die Doppler-Verbreiterung ΔE_{th} dominiert, dann läßt sich die Linienform einer PE-Bande durch eine Gaußfunktion simulieren [85].

Der Beitrag ΔE_{th} zur experimentell beobachteten Halbwertsbreite Δx wird nach Gleichung (30) berechnet [86].

$$\Delta E_{th} = 2\sqrt{k\, m_e\, T\, E_{kin}/M} \qquad (30)$$

In Gleichung (30) bedeuten m_e die Elektronenmasse, T die absolute Temperatur des Gases, E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen, M das Molekulargewicht in a.m.u. und k die Boltzmannkonstante. ΔE_{th} liegt in der Größenordnung 5 bis 15 meV für Moleküle mit $M > 15$ bei einer kinetischen Energie zwischen 10 und 15 eV. Diese Linienbreite wird auch als "pseudo-natürliche" Linienbreite bezeichnet [64].

Druck-Verbreiterung der ionisierenden Strahlung

Samson [86] hat den Einfluß des Helium-Drucks in der Photonenquelle auf die Selbstabsorption des nicht-angeregten Heliums und damit auf die Linienbreite der He-I-Strahlung untersucht. Der Beitrag ΔE_p der Druck-Verbreiterung zur experimentellen Halbwertsbreite liegt in der Größenordnung 2 meV bei 0.2 Torr und 6 meV bei 0.6 Torr. Unter den im Abschnitt 2.1 beschriebenen Meßbedingungen ist die Druckverbreiterung kleiner als die Dopplerverbreiterung.

Analysatoreinfluß auf die Linienbreite und -form

Die experimentell beobachtete Halbwertsbreite Δx und die Linienform wird in erster Linie durch die natürliche Verbreiterung, die Doppler-Verbreiterung und durch apparative Effekte wie Kontaktpotentiale infolge Kontamination der Analysatoroberfläche bestimmt. Diese apparativen Effekte, die nicht eindeutig definiert und nicht reproduzierbar sind, beeinflussen die Bandenform in Richtung auf eine Gaußkurve [87].

Unterscheidung von Gauß- und Lorentzfunktion

Die experimentelle Bandenform des PE-Spektrums eines Edelgases stellt somit eine Überlagerung dieser drei Effekte dar. Mathematisch läßt sich diese Überlagerung als Konvolution [88] einer Lorentzfunktion (natürliche Linienform) mit einer Gaußfunktion (Doppler-Verbreiterung, apparativer Effekt) formulieren. Dieser Konvolutionseffekt wird besonders bei den ESCA-Banden von Ne 1s und Ne 2s deutlich [89].

An Hand des Verhältnisses der Bandenbreite $\Delta x_{1/2}$ auf halber und $\Delta x_{1/4}$ auf viertel Höhe bei einer PE-Bande eines Edelgases läßt sich entscheiden, ob es sich dabei um eine reine Gauß- oder um eine reine Lorentzfunktion oder um eine Überlagerung (Konvolution) beider Funktionen handelt [90]. Bei einer reinen Gaußfunktion ist $\Delta x_{1/4} / \Delta x_{1/2}$ gleich $\sqrt{2}$, bei einer reinen Lorentzfunktion ist dieses Verhältnis $\sqrt{3}$. Konvolutionsfunktionen haben ein Verhältnis zwischen $\sqrt{2}$ und $\sqrt{3}$.

Die Abb. 12 zeigt die $^2P_{3/2}$-Bande von Xenon. Das Verhältnis $\Delta x_{1/4} / \Delta x_{1/2}$ beträgt 1.42, d.h. diese Bande läßt sich durch eine reine Gaußfunktion simulieren.

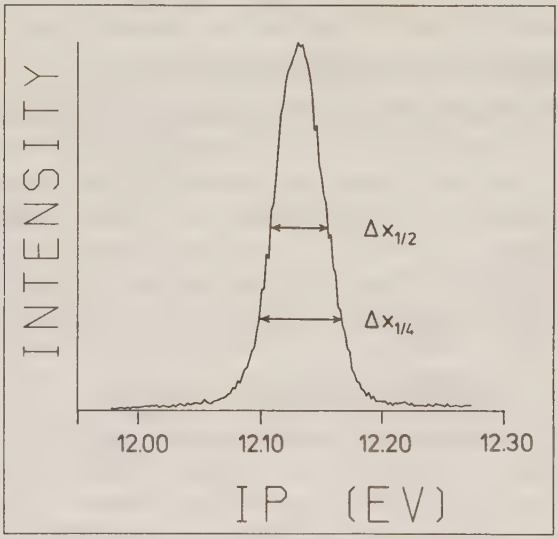


Abb. 12: Xenon $^2P_{3/2}$-Bande

Analytische Bandenfunktionen

Bei größeren organischen Molekülen werden die Bandenformen dadurch kompliziert, daß die Schwingungsfeinstruktur nicht mehr aufgelöst werden kann und eine relativ breite Bande als "Einhüllende" mehrerer Schwingungsteilbanden registriert wird. Die Summe von zwei stark überlappten Gaußfunktionen gibt wieder eine angenäherte Gaußfunktion [90]. Wenn die (nicht aufgelösten) Schwingungsteilbanden einer Gesamtbande von Gaußfunktionen simuliert werden können,

sollte die Einhüllende der Gesamtbande auch durch eine Gaußfunktion simuliert werden können. Probleme tauchen dann auf, wenn durch unterschiedliche Höhen der Schwingungsteilbanden die Einhüllende der Gesamtbande asymmetrisch wird. Das FORTRAN-IV-Programm von Pitha und Jones [77] ist für die Verwendung von asymmetrischen Funktionen erweitert worden. Die Frage ihrer Verwendung und der damit auftretenden Probleme werden noch diskutiert.

Im folgenden sind die mathematischen Formeln der verwendeten Funktionstypen zusammen mit den 1. partiellen Ableitungen der Fehlerfunktion nach den Parametern und die Formeln zur Berechnung der Bandenfläche I aufgeführt.

Der Parametersatz $\underline{p}_j$ für jede Bandenfunktion j enthält die Information bezüglich der Lage x_{oj} der Bande auf der IP-Achse, der maximalen Bandenhöhe y_{oj} an der Stelle x_{oj} sowie der Halbwertsbreite Δx_j der Bande. Die asymmetrischen Funktionen werden zusätzlich noch durch einen vierten Parameter charakterisiert.

a) symmetrische Gaußfunktion

$$\underline{p}_j^T = (x_{oj}\ y_{oj}\ \Delta x_j) \tag{31}$$

$$G(\underline{p}_j, x_i) = y_{oj} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\Delta x_j^2} (x_i - x_{oj})^2\right) = y_{oj} \exp(a_{ij}) \tag{32}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_{oj}} = - y_{oj} \frac{8 \ln 2}{\Delta x_j^2} (x_i - x_{oj}) \exp(a_{ij}) \tag{33}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial y_{oj}} = - \exp(a_{ij}) \tag{34}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial \Delta x_j} = - y_{oj} \frac{8 \ln 2}{\Delta x_j^3} (x_i - x_{oj})^2 \exp(a_{ij}) \tag{35}$$

$$I_j = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\ y_{oj}\ \Delta x_j \tag{36}$$

b) symmetrische Lorentzfunktion

$$p_j^T = (x_{oj}\ y_{oj}\ \Delta x_j) \tag{37}$$

$$G(p_j, x_i) = y_{oj} \frac{1}{1 + \frac{4(x_i - x_{oj})^2}{\Delta x_j^2}} = y_{oj} \frac{1}{a_{ij}} \tag{38}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_{oj}} = -8\, y_{oj}\, (x_i - x_{oj}) \frac{1}{\Delta x_j^2\ a_{ij}} \tag{39}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial y_{oj}} = -1/a_{ij} \tag{40}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial \Delta x_j} = -8\, y_{oj}\, (x_i - x_{oj})^2 \frac{1}{\Delta x_j^3\ a_{ij}} \tag{41}$$

$$I_j = \frac{\pi}{2}\, y_{oj}\ \Delta x_j \tag{42}$$

Die symmetrischen Gauß- und Lorentzfunktionen unterscheiden sich stark in der Form des unteren Bandenbereichs. In Abb. 13 ist eine symmetrische Gaußfunktion und in Abb. 14 eine symmetrische Lorentz-

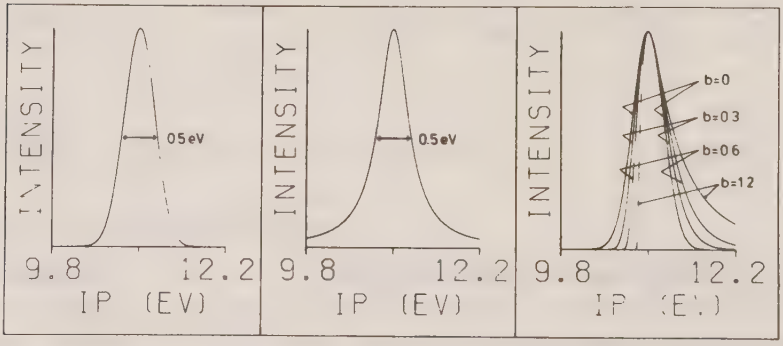


Abb. 13: symm. Gaußfunktion

Abb. 14: symm. Lorentzfunktion

Abb. 15: asymm. Gaußfunktion (Typ I) mit verschiedenen b-Werten

funktion mit jeweils gleicher Halbwertsbreite Δx gezeichnet. Die Lorentzfunktion zeigt einen weit auslaufenden Fuß, während die Flanken der Gaußfunktion steiler sind.

c) asymmetrische Gaußfunktion, Typ I

$$\underline{p}_j^T = (x_{oj}\ y_{oj}\ \Delta x_j\ b_j) \tag{43}$$

Der zusätzliche Asymmetrieparameter b_j regelt die Asymmetrie der Bande [91].

$$G(\underline{p}_j, x_i) = y_{oj} \exp\left(-\frac{\ln 2}{b_j^2} (\ln a_{ij})^2\right) \tag{44a}$$

$$\text{mit } a_{ij} = 1 + \frac{2 (x_i - x_{oj}) \sinh b_j}{\Delta x_j} \tag{44b}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_{oj}} = - y_{oj} \exp\left(-\frac{\ln 2}{b_j^2} (\ln a_{ij})^2\right) \frac{4 \ln 2 \ln a_{ij} \sinh b_j}{b_j^2\ a_{ij}\ \Delta x_j} \tag{45}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial y_{oj}} = - \exp\left(-\frac{\ln 2}{b_j^2} (\ln a_{ij})^2\right) \tag{46a}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial \Delta x_j} = - G(\underline{p}_j, x_i) \frac{4 \ln 2 \ln a_{ij} \sinh b_j\ (x_i - x_{oj})}{b_j^2\ a_{ij}\ \Delta x_j^2} \tag{46b}$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial b_j} = - G(\underline{p}_j, x_i) \frac{2 \ln 2 \ln a_{ij}}{b_j^2} \left(\frac{\ln a_{ij}}{b_j} - \frac{2 (x_i - x_{oj}) \cosh b_j}{a_{ij}\ \Delta x_j}\right) \tag{47}$$

$$I_j = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\ y_{oj}\ \Delta x_j\ b_j \exp\left(\frac{b_j^2}{4 \ln 2}\right) / \sinh b_j \tag{48}$$

In Abb. 15 sind die Bandenformen für einige Asymmetrieparameter b gezeichnet. Ein großer Asymmetrieparameter bewirkt eine steil ansteigende Flanke auf der einen und eine weit auslaufende Flanke auf der anderen Bandenseite. Negative b-Werte kehren die Flankenform in Abb. 15 um. Es ist zu beachten, daß die Form der beiden Bandenflanken über den b-Wert gekoppelt ist. Das bedeutet, daß ggf. bei einer

"realistischen" Simulierung einer steil ansteigenden PE-Bandenflanke eine "unrealistisch" weit auslaufende Flanke auf der anderen Bandenseite in Kauf genommen werden muß. Ein Beispiel dazu zeigt Abb. 16, wo das PE-Spektrum von Thioanisol bei 25 °C mit symmetrischen Gaußfunktionen nach Gleichung (32) und mit asymmetrischen Gaußfunktionen nach Gleichung (44) angepaßt worden ist.

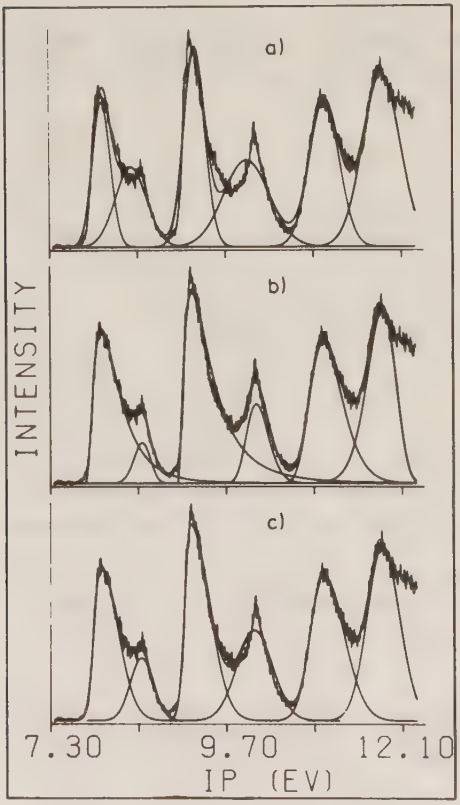


Abb. 16: Ergebnis der Bandenanpassung beim PE-Spektrum von Thioanisol bei 25 °C;
a) mit 6 symm. Gaußfunktionen

b) mit 6 asymm. Gaußfunktionen, Typ I

c) mit 6 asymm. Gaußfunktionen, Typ II

Die angepaßten asymmetrischen Banden bei 8.0 und 9.3 eV zeigen einen weit auslaufenden Fuß auf der niederenergetischen Seite (vgl. Abb. 16b). Vom Standpunkt der Zielfunktion F aus betrachtet sind die asymmetrischen Funktionen den symmetrischen Funktionen vorzuziehen, da die Übereinstimmung von experimentellem und simuliertem Spektrum besser ist; ob die angezeigten Bandenformen und damit unmittelbar zusammenhängend die relativen Intensitäten der Banden physikalisch relevant sind, ist fraglich.

d) asymmetrische Gaußfunktion, Typ II

Eine asymmetrische Bande kann auch durch zwei symmetrische Gaußfunktionen mit verschiedenen Halbwertsbreiten simuliert werden [92]. Die Halbwertsbreite der Bande für die niederenergetische Flanke ist Δx_n, die für die höherenergetische Flanke ist Δx_h. Der Wechsel zwischen beiden Halbwertsbreiten erfolgt bei x_o. Entsprechendes gilt für die partiellen Ableitungen $\partial f_i / \partial \Delta x_{nj}$ und $\partial f_i / \partial \Delta x_{hj}$, die nach Gleichung (35) berechnet werden. Abb. 16c zeigt das Ergebnis der Bandenanpassung mit diesem Funktionstyp am Beispiel des PE-Spektrums von Thioanisol. Auch hier ist die Simulation des experimentellen Spektrums gut.

Das Thioanisol-Beispiel mit asymmetrischen Bandenfunktionen zeigt, daß ein experimentelles Spektrum um so besser von einem Satz analytischer Funktionen simuliert wird, je mehr Parameter zur Verfügung stehen. Da aber eine optimal minimierte Zielfunktion nicht auch automatisch physikalisch relevante Intensitätsverhältnisse liefert, sollte die Modellgleichung (8) stets mit einem Minimum an Funktionen und Parametern angesetzt werden. Erst wenn diese Funktionen kein überzeugendes Ergebnis liefern (Abb. 16a), sollte die Modellgleichung in geeigneter Weise erweitert werden.

e) Untergrundfunktion

Die PE-Spektren haben infolge der Elektronenstreuung im Analysator einen Untergrund, dessen Form und Ausmaß nur geschätzt werden kann. Dieser Untergrund kann durch eine quadratische Funktion $y_u(\underline{p}_u)$ bei der Bandenanpassung berücksichtigt werden und zur Linearkombination in Gleichung (8) addiert werden:

$$y_u(\underline{p}_u, x_i) = a_u + b_u\, x_i + c_u\, x_i^2 \qquad (49)$$

Für den Parametersatz $\underline{p}_u^T = (a_u\ b_u\ c_u)$ werden im Optimierungsverfahren Schätzwerte eingesetzt, die wahlweise konstant gehalten oder ebenfalls optimiert werden können. Die partiellen Ableitungen für die Untergrundfunktion sind:

$$\frac{\partial f_i}{\partial a_u} = -1 \qquad \frac{\partial f_i}{\partial b_u} = -x_i \qquad \frac{\partial f_i}{\partial c_u} = -x_i^2 \qquad (50)$$

In der Literatur sind nur wenige Beispiele publiziert, in denen die Bandenanpassungsmethode auf He-I-PE-Spektren angewendet wird [92)-101)].

Testspektren

Als Testspektren für einen quantitativen Vergleich der beiden zur Verfügung stehenden Programme für die nicht-lineare Ausgleichsrechnung sollen Spektren mit symmetrischen Gaußfunktionen simuliert werden. Um die Testbeispiele durchschaubar darstellen zu können, erfolgt eine Beschränkung auf nur 2 Banden. Die Halbwertsbreite beträgt für beide Bandenfunktionen 0.5 eV, die Bandenhöhen betragen 100 bzw. 50 Zählrateneinheiten für die 1. bzw. 2. Bande, d.h. das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 ist 2. Die Separation der beiden Banden auf der IP-Achse und damit der Überlappungsgrad wird systematisch variiert, indem die Separation ΔX_o von 1.6 Δx = 0.64 eV bis 0.4 Δx = 0.20 eV verkleinert wird. Die Parameter der Testspektren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Einhüllende der beiden Bandenfunktionen zeigt Abb. 17.

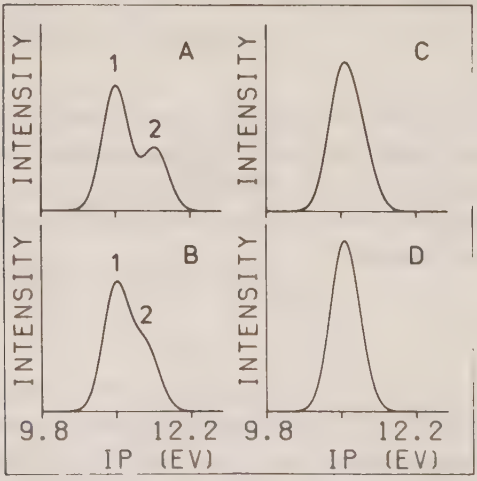


Abb. 17: Testspektren A bis D

Spektrum	Separations-faktor	Bande	x_o(eV)	y_o (Zählraten-einheiten)	Δx (eV)
A	1.6	1	11.00	100	0.5
		2	11.64	50	0.5
B	1.2	1	11.00	100	0.5
		2	11.48	50	0.5
C	0.8	1	11.00	100	0.5
		2	11.32	50	0.5
D	0.4	1	11.00	100	0.5
		2	11.20	50	0.5

Tabelle 2: Parameter der Testspektren

Ergebnisse mit der modifizierten Levenberg-Methode

Der Erfolg des Optimierungsverfahrens hängt stark von der Wahl des Startparametersatzes $\underline{p}^o$ ab. Abb. 18 zeigt das Ergebnis der Bandenanpassung des Testspektrums D mit einem extrem ungünstigen Startparametersatz. Das Spektrum des Startparametersatzes ist als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Das Ergebnis ist, daß Bande 1 eliminiert wird (y_{o1} wird sehr klein) und daß die Parameter der Bande 2 so variiert werden, daß sie das Testspektrum D alleine simuliert. Damit ist aber keine Aussage mehr möglich, ob unter der Einhüllenden des Testspektrums D eine oder zwei Einzelbanden liegen.

Dieses Beispiel zeigt einerseits sehr anschaulich, daß die Methode der Bandenanpassung keine Dekonvolutionsmethode im strengen Sinne ist [25], da die Anzahl und ungefähre Lage der zu simulierenden Banden als bekannt vorausgesetzt werden. Dieses Beispiel zeigt andererseits, daß die Einhüllende von zwei stark überlappten Einzelbanden durchaus von einer "Gesamtbande" wiedergegeben werden kann. Die Summe der Intensitäten der beiden Testbanden beträgt 79.8 Intensitätseinheiten, die Intensität der einen, angepaßten "Gesamtbande" in Abb. 18 beträgt 79.9 Intensitätseinheiten, der Fehler ist 0.13 %.

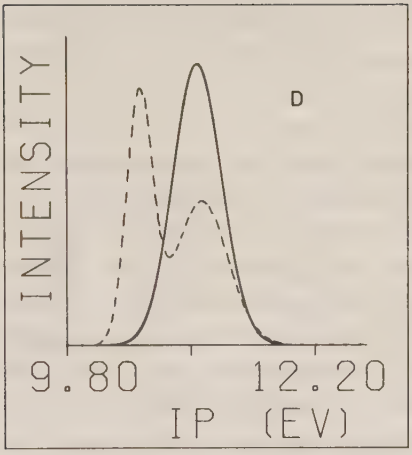


Abb. 18: Ergebnis der Bandenanpassung für Testspektrum D mit ungünstigem Startparametersatz; durchgezogene Kurve: Testspektrum D und angepaßte Bande; gestrichelte Kurve: Spektrum des Startparametersatzes

Bei der Wahl von günstigeren Startparametern (Abb. 19, gestrichelte Kurven) findet das Optimierungsverfahren nach der modifizierten Levenberg-Methode bei den Testspektren A bis D die Parameter der simulierten Testspektren. Abb. 19 zeigt sowohl die Spektren der Startparameter (gestrichelte Kurven) als auch die Einzelbanden und die Gesamtspektren nach der Optimierung.

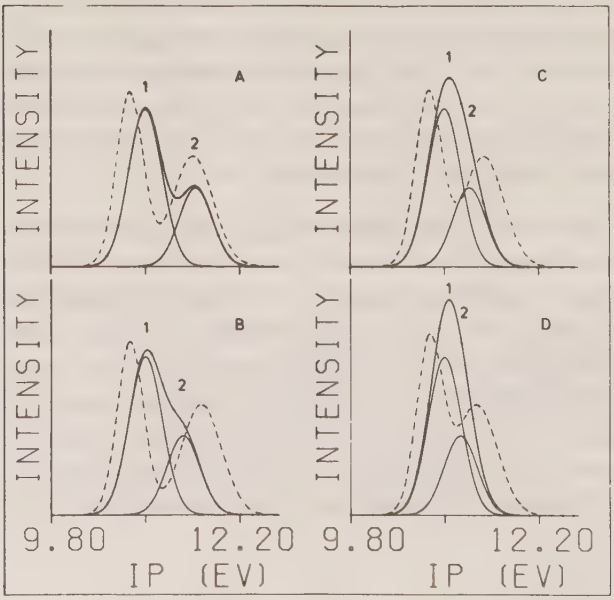


Abb. 19: Ergebnis der Bandenanpassung für die Testspektren A bis D mit günstigerem Startparametersatz

Der "Erfolg" der Optimierung mit den Iterationsschritten wird in Abb. 20 anschaulich dargestellt, indem die Standardabweichungen S der Bandenanpassung über die Iterationen k aufgetragen werden. Die Standardabweichung der Bandenanpassung wird berechnet nach

$$S = \sqrt{\frac{F(\underline{p})}{n-m}} \qquad (51)$$

mit der Fehlerquadratsumme $F(\underline{p})$, der Anzahl der Meßpunkte n und der Anzahl der Parameter m.

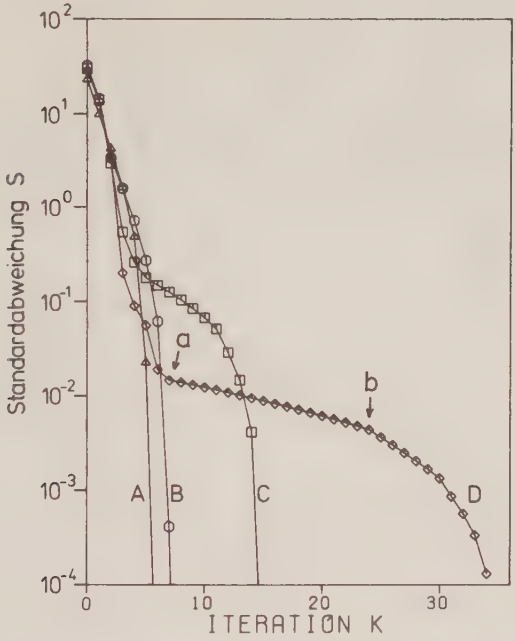


Abb. 20: Standardabweichung S als Funktion der Iterationsschritte k für die Bandenanpassung der Testspektren A bis D mit der modifizierten Levenberg-Methode

Das Iterationsverfahren zur Anpassung des Testspektrums A mit seiner gut aufgelösten Bandenstruktur konvergiert erwartungsgemäß sehr schnell, während zur Anpassung des Testspektrums D insgesamt 34 Iterationen benötigt werden, bis das Verfahren konvergiert, d.h. bis der iterativ verbesserte Parametersatz $\underline{p}$ mit dem Parametersatz des Testspektrums übereinstimmt.

Die iterativ verbesserten Parameter x_{o1} und x_{o2} der beiden Bandenfunktionen und die Intensitätsverhältnisse I_1/I_2 in den Testspektren A bis D sind in Abb. 21 a-d für jeden Iterationsschritt aufgetragen.

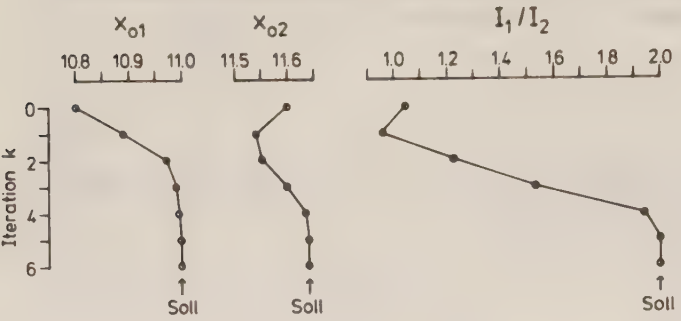


Abb. 21a

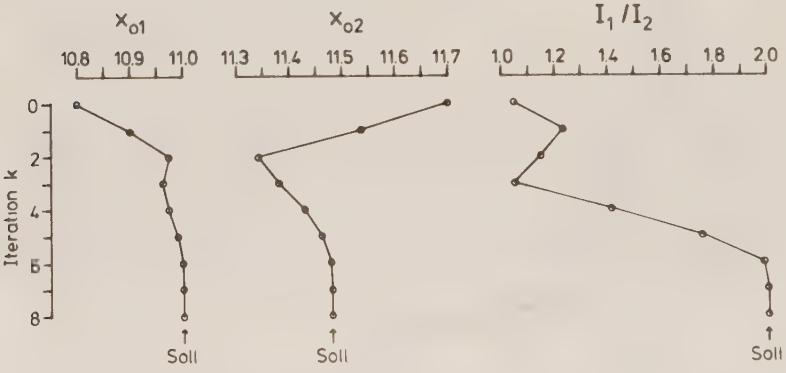


Abb. 21b

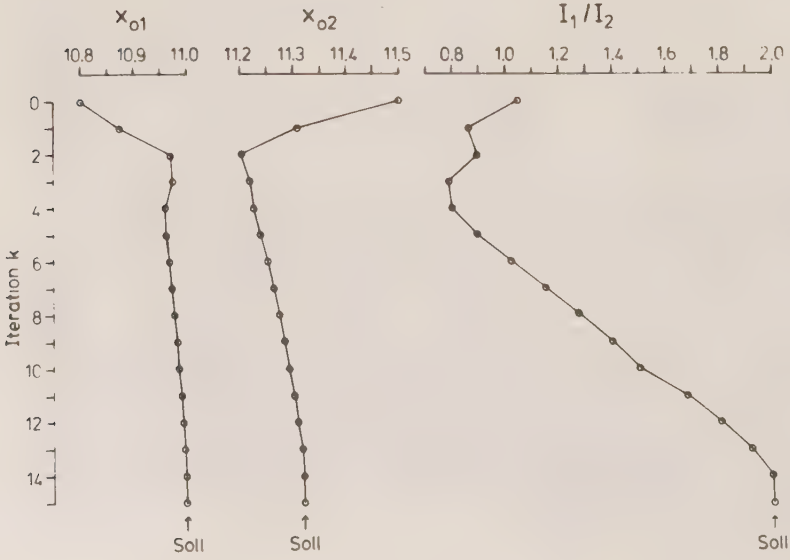


Abb. 21c

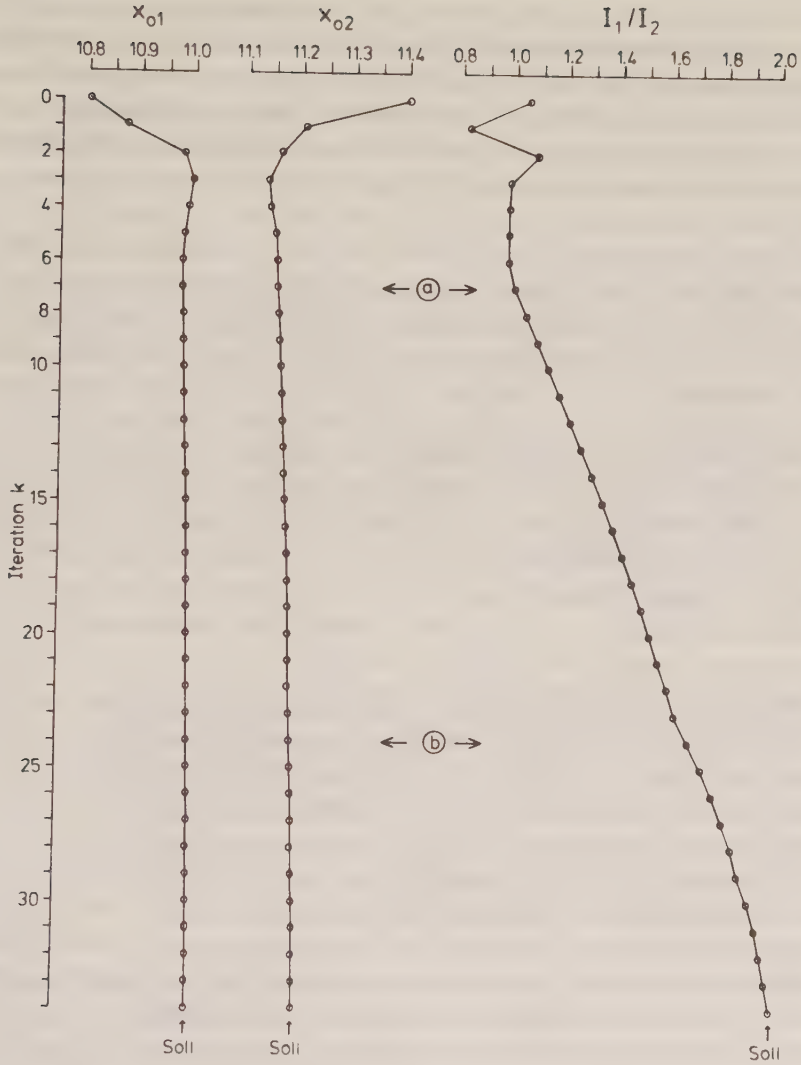


Abb. 21d

Abb. 21: Variation der x_o-Parameter und des Intensitätsverhältnisses I_1/I_2 als Funktion der Iterationsschritte k (modifizierte Levenberg-Methode); a) für Testspektrum A; b) für Testspektrum B; c) für Testspektrum C; d) für Testspektrum D

Die "Sollwerte" für x_{o1}, x_{o2} und I_1/I_2 der Testspektren A bis D werden nach 6 (Testspektrum A), nach 8 (B), nach 15 (C) bzw. nach 34 Iterationen (D) erreicht. Das Beispiel des Testspektrums D zeigt anschaulich, wie die Methode arbeitet. An Hand der Diagramme in Abb. 20 und Abb. 21d lassen sich für das Optimierungsverfahren am Testspektrum D drei charakteristische Iterationsintervalle abgrenzen:

- Das erste Iterationsintervall von k=0 bis 7 (Markierung a) ist gekennzeichnet durch einen steilen Abfall der Zielfunktion auf ca. 0.05 % des Anfangswerts. Dies hängt unmittelbar mit der Variation der x_o-Parameter zusammen, die in diesem Intervall bis auf mindestens 0.05 eV an den "richtigen" Wert angenähert werden. Es ist unmittelbar einsichtig, daß damit eine drastische Reduzierung der Zielfunktion F einhergeht, da geringe Änderungen der x_o-Parameter wegen der Steilheit der Flanken der Gaußfunktionen zu großen Änderungen von $\underline{f}$ und damit von F führen. Gleichzeitig ist in diesem Iterationsintervall die Änderung der für die Intensität maßgeblichen Parameter y_o und Δx unsystematisch. Das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 ändert sich nicht zielstrebig auf den "richtigen" Wert 2 hin, sondern oszilliert um den Wert 1.0.
- Erst im zweiten Iterationsintervall k=8 bis 24 (zwischen den Markierungen a und b) ändert sich das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 zielstrebig auf den Wert 2.0 hin, wobei die x_o-Parameter ebenfalls weiter an ihre Sollwerte angenähert werden. Die Änderung der y_o- und Δx-Parameter bedingt keine großen Änderungen in der Zielfunktion. Die Optimierungsmethode orientiert sich jedoch nur an der Zielfunktion und nicht an dem physikalisch relevanten Intensitätsverhältnis. Dies hat zur Konsequenz, daß die mit dieser Methode ermittelten Intensitätsverhältnisse von stark überlappten Banden stets kritisch zu bewerten sind. Bei überlappten Banden mit ausgeprägter Bandenstruktur (Testspektren A und B) ist eine Aussage auf Grund der ermittelten Intensitätsverhältnisse sicherer. Bei den Testspektren A und B fehlt das hier diskutierte Iterationsintervall, d.h. die Intensitätsverhältnisse I_1/I_2 werden parallel zu x_{o1} und x_{o2} optimiert (vgl. Abb. 21a und Abb. 21b).
- Im dritten Iterationsintervall k=25 bis 34 (ab Markierung b) werden schließlich die Sollwerte ermittelt.

Bei diesen Untersuchungen an den Testspektren zeigt sich, daß bei einer maximalen Abweichung von 0.0001 Intensitätseinheiten zwischen Testspektrum und angepaßtem Spektrum in jedem einzelnen Kanal die Fehler für die iterativ verbesserten Parameter kleiner als 0.5 % vom Sollwert sind. Bei experimentellen Spektren läßt sich diese Genauigkeit nicht erreichen, da die Spektren verrauscht sind und die Bandenformen nur selten den idealen analytischen Bandenformen entsprechen.

Für die Bandenanpassung an experimentelle PE-Spektren muß nun ein geeignetes Konvergenzkriterium formuliert werden. Das Iterationsverfahren wird gestoppt, wenn das vorgegebene Konvergenzkriterium erfüllt ist.

Die Abb. 22a und 22b zeigen das PE-Spektrum von Vinylmethylsulfid bei 278 °C zusammen mit angepaßten symmetrischen Gaußfunktionen. Das simulierte Spektrum I (Abb. 22a) wurde nach 3 Iterationen, das simulierte Spektrum II (Abb. 22b) wurde nach 12 Iterationen erhalten.

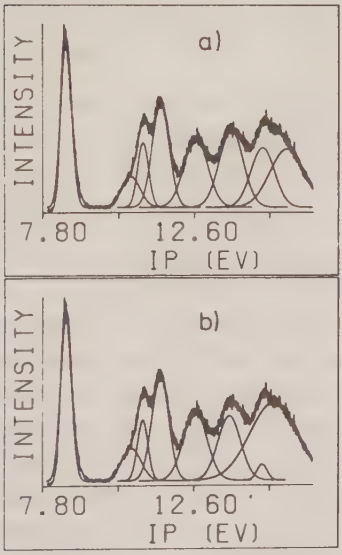


Abb. 22: Ergebnis der Bandenanpassung für das PE-Spektrum von Vinylmethylsulfid bei 278 °C
a) nach 3 Iterationen (5 %-Konvergenzkriterium;
b) nach 12 Iterationen (0.2 %-Konvergenzkriterium

Die Fehlerquadratsumme F^I für das Spektrum I ist 8.6×10^5 Intensitätseinheiten^2, die Fehlerquadratsumme F^{II} für Spektrum II ist 8.3×10^5 Intensitätseinheiten^2. In Abb. 23 sind die bei jedem Iterationsschritt erzielten prozentualen Verbesserungen der Zielfunk-

tion über der entsprechenden Iterationszahl aufgetragen. Die 9 zusätzlichen Iterationen für Spektrum II bringen eine Verbesserung der Zielfunktion von 2.9 %. Diese Verbesserung ist in erster Linie auf Veränderungen der Parameter für die Banden 7 und 8 (vgl. Abb. 22a und 22b) zurückzuführen. Die beiden simulierten Spektren unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander und die Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum ist in beiden Fällen gut. Dagegen unterscheiden sich die Bandenintensitäten der Banden 2 und 3 in den Spektren I und II. Dementsprechend ändert sich das Intensitätsverhältnis I_3/I_2 von 1.24 $\pm$ 0.3 im Spektrum I zu 1.02 $\pm$ 0.3 im Spektrum II. Es hängt offensichtlich u.a. von der Festlegung des Konvergenzkriteriums ab, welches Intensitätsverhältnis mit der Bandenanpassungsmethode ermittelt wird.

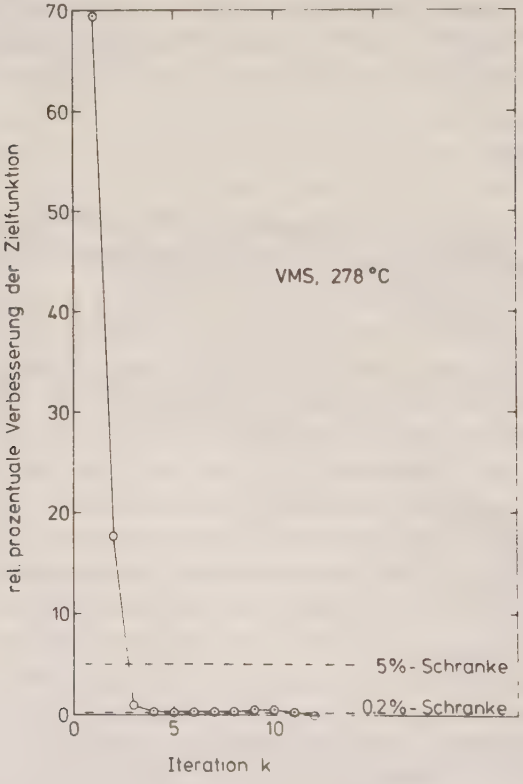


Abb. 23: Relative prozentuale Verbesserung der Zielfunktion bei der Bandenanpassung für das PE-Spektrum von Vinylmethylsulfid (VMS) bei 278 °C

Diese Aussage betrifft in erster Linie die Auswertung von PE-Spektren mit stark überlappenden Banden, weniger die Auswertung von PE-Spektren mit gut ausgeprägter Bandenstruktur. Für eine zweckmäßige Festlegung des Konvergenzkriteriums soll noch einmal auf die Ergebnisse der Bandenanpassung beim Testspektrum D zurückgegriffen werden.

Das Iterationsverfahren für die Bandenanpassung bei einem experimentellen PE-Spektrum sollte mit einer möglichst kleinen Fehlerquadratsumme F_o gestartet werden. Für das Testspektrum D entspricht dies dem mit a markierten Punkt am Ende des ersten Iterationsintervalls (Abb. 20). Das bedeutet, daß insbesondere die x_o-Startparameter für die einzelnen Banden möglichst genau angegeben werden. Dies bereitet in einem experimentellen PE-Spektrum normalerweise keine großen Schwierigkeiten. Für die einzelnen Bandenhöhen und -halbwertsbreiten sollten realistische Startparameter eingesetzt werden. Realistisch bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Halbwertsbreiten für π -Banden ca. 0.3 bis 0.8 eV und für σ -Banden ca. 0.6 bis 1.2 eV betragen und daß die Bandenhöhen den Zählraten des Spektrums entsprechen.

Nach dem Start des Iterationsverfahrens mit den sorgfältig vorbereiteten Startparametern wird der "Erfolg" des Verfahrens an Hand der relativen Änderung der Zielfunktion F verfolgt (vgl. Abb. 23).

Nach der Optimierung der x_o-Parameter, die zu großen Verbesserungen der Zielfunktion führt, wird das Iterationsverfahren für PE-Spektren mit stark überlappten Banden Zielfunktionen berechnen, die sich nur wenig voneinander unterscheiden. Anschaulich bedeutet dies, daß die Ergebnisfläche, die von den m Parametern aufgespannt wird, ein flaches, langgestrecktes Tal aufweist, das zu einem Minimum der Zielfunktion führt, wobei aber die Parameter sich stark ändern können. Dieses Tal ist um so flacher und langgestreckter, je stärker sich die Bandenfunktionen überlappen und entspricht dem zweiten Iterationsintervall bei der Bandenanpassung des Testspektrums D. Das Problem ist somit, das Iterationsverfahren an der geeigneten Stelle am "Eingang" in dieses Tal zu stoppen. Diese Stelle ist dort, wo sich die simulierten Spektren in zwei aufeinanderfolgenden Iterationen optisch kaum noch unterscheiden. Erfahrungsgemäß ist das dann der Fall, wenn die prozentuale Verbesserung der Zielfunktion in zwei aufeinanderfolgenden Iterationsschritten unter 5 % liegt. Das simulierte Spektrum I (Abb. 22a) wurde mit diesem 5 %-Konvergenzkriterium

berechnet, während das Spektrum II (Abb. 22b) das 0.2 %-Konvergenzkriterium erfüllt. Die Gefahr, daß das Iterationsverfahren auf einem Sattelpunkt oder in einem lokalen Minimum stoppt, kann nur durch eine sorgfältige Vorbereitung der Startparameter vermieden werden.

Am Beispiel des PE-Spektrums von Vinylmethylsulfid hat sich das 5 %-Konvergenzkriterium bei der Bandenanpassung als zweckmäßig erwiesen. Dieses Konvergenzkriterium muß aber im konkreten Fall auf seine Verwendbarkeit hin überprüft werden. Normalerweise wird das 0.2 %-Konvergenzkriterium verwendet.

Ergebnisse mit dem Programm FAUSGL

Die Testspektren A bis D wurden mit dem Programm FAUSGL angepaßt. Als Startparameter wurden die gleichen Parameter verwendet wie bei der Levenberg-Methode. Einen quantitativen Vergleich der beiden Programme liefert Abb. 24, wo die Standardabweichungen der Testspektren A und D über die Iterationen k für die beiden verwendeten

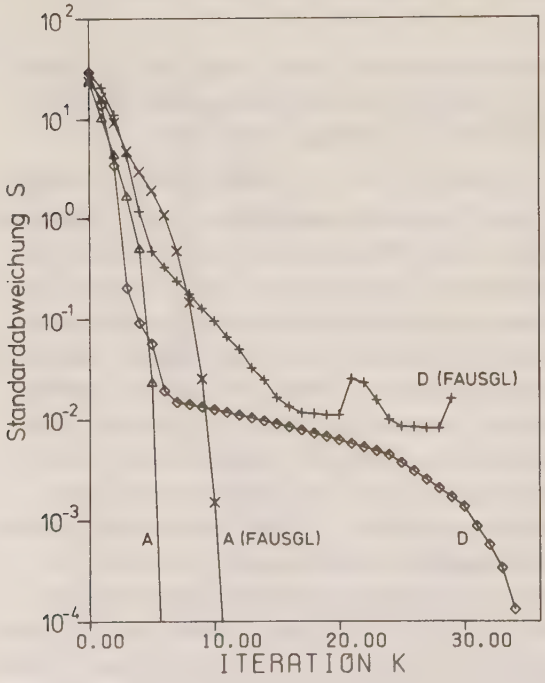


Abb. 24: Standardabweichung S als Funktion der Iterationsschritte k für die Bandenanpassung der Testspektren A und D mit der modifizierten Levenberg-Methode und mit dem Programm FAUSGL

Die Parameter des gut strukturierten Testspektrums A werden von beiden Programmen nach einigen Iterationen ermittelt. Im Falle des Testspektrums D mit seinen beiden stark überlappten Banden scheitert das Programm FAUSGL. Nach der 20. Iteration divergiert das Optimierungsverfahren zum ersten Mal und wird nach der 29. Iteration erfolglos abgebrochen. Das Programm FAUSGL scheitert im Iterationsintervall a bis b, wo die Zielfunktion $F(\underline{p}^k)$ sich nicht stark ändert. Außerdem ist im Programm FAUSGL die Jakobi-Matrix $\underline{J}$ nicht verfügbar, so daß eine Fehleranalyse der optimierten Parameter nicht möglich ist. Auf Grund dieser Befunde wird das Programm FAUSGL in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

Korrektur der Bandenintensitäten

Bei der Auswertung der relativen Intensitäten von PE-Banden muß berücksichtigt werden, daß bei elektrostatischen Analysatoren die Transmission für langsame Elektronen kleiner ist als für schnelle Elektronen [102),103)]. Bei der Registrierung von Anzahl-Energieverteilungskurven kann dieser Effekt in 1. Näherung durch Division des Meßwerts mit der kinetischen Energie der Elektronen korrigiert werden [102),103)]. Eine einfache Punkt-für-Punkt-Korrektur der Zählraten ist allerdings nicht unumstritten. Für den Fall, daß die durch den Analysator bedingte Energiebandbreite ΔE_a größer ist als die pseudo-natürliche Linienbreite ΔE_{th}, bevorzugen Berkowitz et al.[104)] und Woodruff et al. [4)] die Korrektur der Bandenflächen [105),106)]. Für Argon beträgt die pseudo-natürliche Linienbreite ΔE_{th} ca. 4 meV. Das bedeutet, daß bei einer gemessenen Bandenbreite von ca. 20 meV für das Ar ($^2P_{3/2}$)-Signal $\Delta E_a > \Delta E_{th}$ ist und damit die Korrektur der Bandenflächen der Punkt-für-Punkt-Korrektur vorzuziehen ist.

Die vertikalen Ionisierungspotentiale der Banden, deren relative Intensitäten ermittelt werden, sind nur wenig verschieden, so daß die Korrektur keinen großen Einfluß auf die Ergebnisse der Auswertung der relativen Intensitäten hat.

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen relativen Bandenintensitäten sind stets die aus den korrigierten Bandenflächen ermittelten Daten.

3.4 "stripping"-Technik

In der "stripping"-Technik werden von dem gemessenen Gesamtspektrum von mehreren Komponenten die bekannten Komponentenspektren abgezogen, um so das unbekannte Spektrum einer Komponente zu erhalten [81]. Peel et al. [12] haben diese Methode auf das PE-Spektrum von Pyrolyseprodukten angewendet, um das PE-Spektrum eines instabilen Moleküls zu erhalten. In späteren Arbeiten haben Peel et al. [59),61),63)] diese Methode auch für quantitative Messungen von Konformerengleichgewichten verwendet. Im letzteren Fall sind die PE-Spektren $\underline{y}^A$ und $\underline{y}^B$ der beiden am Gleichgewicht beteiligten Komponenten A und B nicht bekannt und werden aus den PE-Spektren $\underline{y}_{exp1}$ und $\underline{y}_{exp2}$ der Mischung bei zwei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 berechnet. Durch die Temperaturänderung wird die Zusammensetzung des Gemisches verändert, d.h. die Faktoren a_j und b_j in der Modellgleichung (12) werden verändert:

$$\underline{y}_{exp1} = a_1 \underline{y}^A + b_1 \underline{y}^B \qquad \text{bei Temperatur } T_1 \qquad (52)$$

$$\underline{y}_{exp2} = a_2 \underline{y}^A + b_2 \underline{y}^B \qquad \text{bei Temperatur } T_2 \qquad (53)$$

Die Komponentenspektren $\underline{y}^A$ und $\underline{y}^B$ sind unbekannt, so daß keine Fehlerfunktion und damit auch keine Zielfunktion berechnet werden kann, auf die hin die Parameter a_j und b_j optimiert werden können. Die Spektren $\underline{y}^A$ und $\underline{y}^B$ lassen sich nur mit Hilfe von Schätzwerten für a_j und b_j berechnen:

$$\begin{pmatrix} y_i^A \\ y_i^B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} y_{exp1,i} \\ y_{exp2,i} \end{pmatrix} \qquad (i=1,2,\ldots,n) \qquad (54)$$

Im Prinzip läßt sich diese Methode auf m Komponentenspektren $\underline{y}^M$ erweitern, wenn genügend viele verschiedene Mischungsspektren $\underline{y}_{exp}$ zur Verfügung stehen. Dann müssen allerdings m^2 Faktoren geschätzt werden, ohne daß ein Kriterium existiert, mit dem die "Güte" der Schätzwerte erfaßt werden kann. Außerdem können keine Fehler angegeben werden, mit denen die Faktoren und damit der aus diesen Faktoren ermittelte Energieunterschied ΔE_o zwischen den Konformeren behaftet sind.

Abb. 25 zeigt die PE-Spektren von 1.2-Dichloräthan bei 25 °C und bei 206 °C. Abb. 26 zeigt die Spektren der beiden Komponenten (trans- und gauche-1.2-Dichloräthan) für verschiedene Werte von ΔE_o, aus denen die Schätzwerte a_j und b_j für die "stripping"-Methode berechnet worden sind.

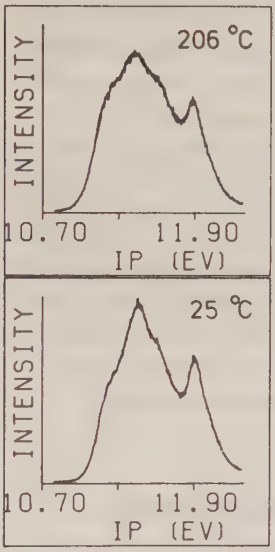


Abb. 25: PE-Spektrum von 1.2-Dichloräthan bei 25 °C und bei 206 °C im Bereich 10.7 bis 12.3 eV

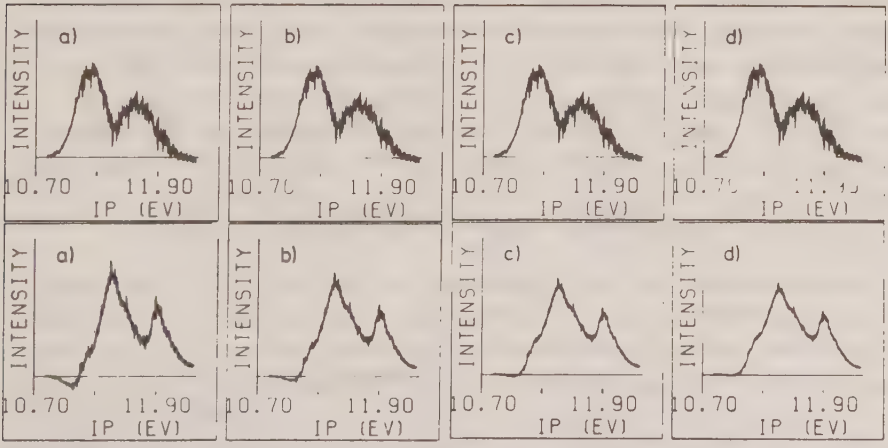


Abb. 26: PE-Spektrum von trans-1.2-Dichloräthan (unten) und gauche-1.2-Dichloräthan (oben) als Ergebnis der "stripping"-Technik für verschiedene ΔE_o-Werte (in kcal/mol):

a) $\Delta E_o = -0.8$ b) $\Delta E_o = -1.0$ c) $\Delta E_o = -1.2$ d) $\Delta E_o = -1.4$

Die Spektren stimmen mit den von Peel et al. [59] publizierten überein. Der Energieunterschied ΔE_o wurde von -0.8 kcal/mol bis -1.4 kcal/mol variiert. Die einzige relevante Veränderung in den berechneten Spektren ist, daß die negativen Zählraten bei größer werdenden ΔE-Werten verschwinden. Eine Unsicherheit von ca. $\pm$ 0.3 kcal/mol ist allerdings angesichts der extrem starken Überlappung der Komponentenspektren nicht ungewöhnlich. Wegen dieser starken Überlappung mehrerer Banden läßt sich der Energieunterschied nicht mit der Bandenanpassungsmethode ermitteln.

Ein Vergleich der Spektren in Abb. 25 und 26 zeigt, daß das Signal-Rausch-Verhältnis in den berechneten Spektren der Abb. 26 schlechter wird. Diese Tendenz verstärkt sich noch bei den PE-Spektren von Konformerengleichgewichten, die im Abschnitt 4 untersucht werden, so daß die PE-Spektren der weniger stark populierten Komponenten nicht mehr ausgewertet werden können. Aus diesem Grund und wegen der fehlenden numerischen Kriterien wird die "stripping"-Technik in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verwendet.

3.5 Glättung von PE-Spektren und Ableitungsspektroskopie

Die Ableitungsspektroskopie [108] ermittelt die 1. und ggf. eine höhere Ableitung eines spektralen Kurvenverlaufs. Die Ableitungen reagieren sehr empfindlich auf Änderungen im Steigungsverhalten eines Kurvenzuges. Auf diese Weise ist es möglich, die Lage von überlappten Banden, die sich als schwache Schulter der überlappenden Bande bemerkbar machen, eindeutiger festzulegen. Als besonders informativ erweist sich die 2. Ableitung, da das Minimum der 2. Ableitung das Maximum einer Bande (0. Ableitung) anzeigt.

Die Registrierung der Ableitungsspektren ist mit Hilfe verschiedener Techniken möglich [108]. Für die im Abschnitt 2 beschriebene Meßanordnung ist die numerische Differentiation des digitalen PF-Spektrums die einfachste Methode. Savitzky und Golay [109] beschreiben einen einfachen Algorithmus zur Glättung und Differentiation von digitalen Daten, indem (2k+1) Datenpunkte des Originalspektrums $\underline{y}$ durch ein Polynom 3. oder 5. Grades nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme angepaßt werden. Der Meßwert y_i an der Stelle x_i wird unter Berücksichtigung der k Meßwerte links und der k Meßwerte rechts von y_i geglättet bzw. differenziert. Die Methode

arbeitet mit der Konvolution der experimentellen Daten mit tabellierten [x)] Konvolutionsfaktoren C, die entweder dem Glättungsgrad (y_i^* in Gleichung (55) sind dann die Komponenten des geglätteten Spektrums) oder der Ordnung der Ableitung entsprechen (y_i^* in Gleichung (55) sind dann die Komponenten des Ableitungsspektrums):

$$y_i^* = \frac{1}{N} \sum_{j=-k}^{k} C_j \, y_{i+j} \qquad (i=k,\ldots,n-k) \qquad (55)$$

N ist ein Normierungsfaktor. Abb. 27a zeigt als Beispiel die 2. Ableitung des Testspektrums B. Die überlappte Bande 2 bei 11.48 eV wird von der 2. Ableitung eindeutig angezeigt. Wenn der Überlappungsgrad größer wird (Testspektrum C), so kann auch mit der 2. Ableitung keine eindeutige Lokalisierung der überlappten Bande erhalten werden (vgl. Abb. 27b).

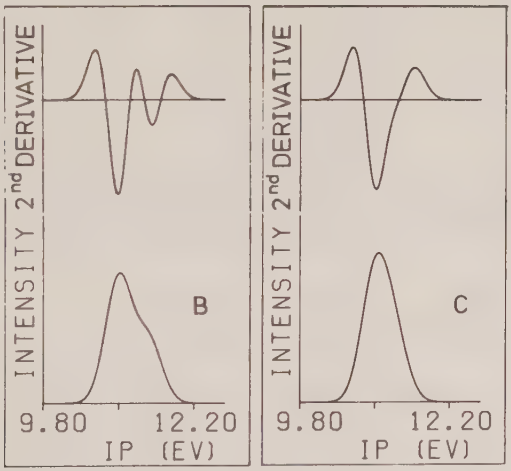


Abb. 27a Abb. 27b

Abb. 27: Testspektrum B und C mit den 2. Ableitungen

x) Einige Fehler in den Tabellen von Savitzky und Golay [109)] sind von Ziessow [82)] korrigiert worden.

Bei der Anwendung dieser Methode auf die digitalisierten PE-Spektren ist darauf zu achten, daß die Stützpunktdichte der Spektren nicht zu hoch ist, d.h. das (2k+1)-Punkte-Polynom muß ein genügend großes Intervall $[x_{i-k}, x_{i+k}]$ abdecken, in dem das Steigungsverhalten des spektralen Kurvenzuges bezüglich der Gesamtbande deutlich wird. Diese Forderung wird anschaulich am Beispiel des PE-Spektrums von Tetramethyldiphosphin bei 20 °C. Das Originalspektrum besteht aus 1024 Meßwerten (Kanälen) mit einer Stützpunktdichte von 195 Kanälen/eV. Wenn dieses Spektrum unter Beibehaltung der Stützpunktdichte mit einem 23-Punkte-Polynom geglättet und differenziert wird, so kann der 2. Ableitung keine eindeutige Information bezüglich der Ionisierungspotentiale entnommen werden (vgl. Abb. 28a).

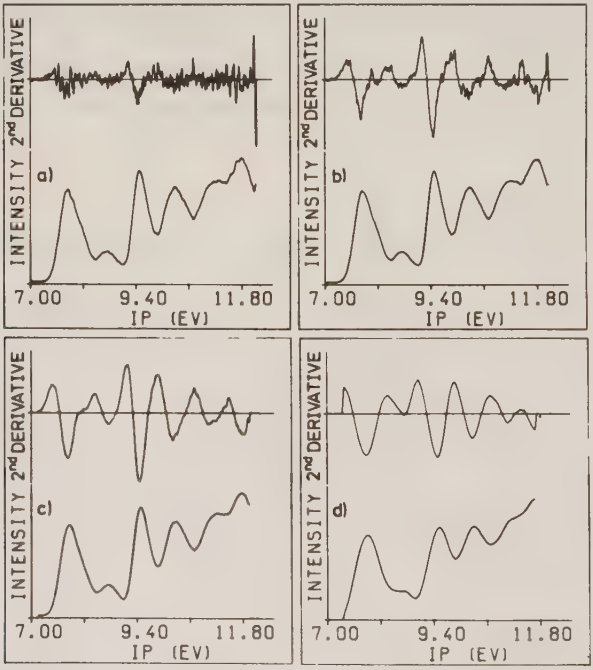


Abb. 28: PE-Spektrum von Tetramethyldiphosphin; die Glättung des Spektrums und die Berechnung der 2. Ableitung erfolgte mit 23-Punkte-Polynomen bei verschiedenen Stützpunktdichten:
a) 195 Kanäle/eV; b) 97 Kanäle/eV; c) 49 Kanäle/eV; d) 24 Kanäle/eV

Bei einer Stützpunktdichte von 195 Kanälen/eV deckt das 23-Punkte-Polynom lediglich 0.12 eV ab und kann damit nicht das Steigungsverhalten z.B. der Flanken der 1. Bande erfassen. Bei einer Halbierung der Stützpunktdichte auf 97 Kanäle/eV zeigt die 2. Ableitung deutlich die Ionisierungspotentiale der einzelnen Banden an, insbesondere auch das IP einer überlappten Bande unter der niederenergetischen Flanke von Bande 1 (Abb. 28b). Eine weitere Reduzierung der Stützpunktdichte auf 49 Kanäle/eV und 24 Kanäle/eV bringt dagegen einen Verlust an Information (Abb. 28 c u. d). Bei einer sorgfältigen Abstimmung von Stützpunktdichte und Polynomlänge liefert die Ableitungsspektroskopie zusätzliche Informationen für die Erkennung und Lokalisierung von überlappten Banden im PE-Spektrum.

Auflösungsverbesserung durch Dekonvolution

Im Abschnitt 3.3 wurde bereits erwähnt, daß die experimentell gemessene Bandenform und die Halbwertsbreite aus der Überlagerung mehrerer Bandenkomponenten resultiert. Mathematisch läßt sich diese Überlagerung als Konvolution [88] des "wahren" Spektrums mit der Gerätefunktion beschreiben. Die Verbreiterung der Banden des "wahren" Spektrums durch die Konvolution mit der Gerätefunktion macht sich dann bemerkbar, wenn die Halbwertsbreiten der Spektrenbanden und der Gerätefunktion von vergleichbarer Größenordnung sind. In diesen Fällen ist eine Auflösungsverbesserung durch Dekonvolution zu erwarten [88].

Dies trifft z.B. auf eine Vielzahl von ESCA-Spektren zu [88]. In den He-I-PE-Spektren ist dagegen die Halbwertsbreite der Gerätefunktion 0.02 bis 0.04 eV und die Bandenbreiten in den Spektren von organischen Molekülen liegen in der Größenordnung 0.2 bis 1.5 eV. Das bedeutet, daß für solche PE-Spektren keine Auflösungsverbesserung durch Dekonvolution zu erwarten ist. Außerdem stellen die Dekonvolutionsverfahren hohe Anforderungen an das Signal-Rausch-Verhältnis der gemessenen Spektren.

Die Dekonvolutionstechnik ist nur in wenigen He-I-Spektren angewendet worden, so z.B. beim PE-Spektrum des Sauerstoff-Moleküls, wo die Spin-Bahn-Aufspaltung in den Schwingungsteilbanden der $^2\Pi_g$-Bande gemessen werden konnte [110]. In der vorliegenden Arbeit wird die Dekonvolutionstechnik nicht verwendet.

4. Thermodynamische Untersuchungen mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie

In diesem Abschnitt wird die Methode der temperaturabhängigen PES zur Untersuchung einiger ausgewählter thermodynamischer Gleichgewichtsreaktionen verwendet. Ziel dieser Untersuchungen ist die Messung der Energiedifferenz ΔE_o der am Gleichgewicht $B \rightleftharpoons A$ beteiligten Moleküle (vgl. Abb. 1). Die folgenden Erläuterungen gelten sinngemäß auch für die Besetzungszahlenverhältnisse von schwingungsangeregten zweiatomigen Molekülen.

Das Konzentrationsverhältnis der Gleichgewichtskomponenten wird mit der im Abschnitt 3 beschriebenen Methode der Anpassung von analytischen Bandenfunktionen an das experimentelle PE-Spektrum ermittelt.

In einem Gemisch von zwei Molekülsorten muß eine Komponente mit mindestens 2 bis 3 % vorkommen, damit sie im PE-Spektrum neben der anderen Komponente eindeutig identifiziert werden kann. Der ΔE_o-Wert bestimmt nach Gleichung (4) das temperaturabhängige Konzentrationsverhältnis der Gleichgewichtskomponenten.

Die Moleküle nehmen durch Stöße auf die heiße Innenwand des heizbaren Einlaßsystems Energie auf. Der Energieaustausch ist nach dem ersten Stoß noch nicht vollständig, sondern es müssen mehrere Stöße erfolgen, bis sich die Geschwindigkeit der Moleküle der Wandtemperatur angepaßt ("akkommodiert") hat. Der Akkommodationskoeffizient [185] α ist definiert durch das Verhältnis

$$\alpha = \frac{T_{r,n} - T_{r,n-1}}{T_s - T_{r,n-1}} \qquad (56)$$

T_s ist die Temperatur der Wandoberfläche, auf die ein Molekül beim n-ten Stoß mit der Temperatur $T_{r,n-1}$ auftrifft und nach dem thermischen Kontakt mit der Temperatur $T_{r,n}$ reflektiert wird. Wenn $\alpha < 1$, so ist $T_s > T_{r,n} > T_{r,n-1}$. Für rauhe, nicht polierte Metalloberflächen liegt α je nach Gasart in der Größenordnung 0.8 bis 0.95 [185]. Das bedeutet, daß ein Molekül nach ca. 4 bis 5 Stößen auf die heiße Wand deren Temperatur angenommen hat (vgl. Abb. 29).

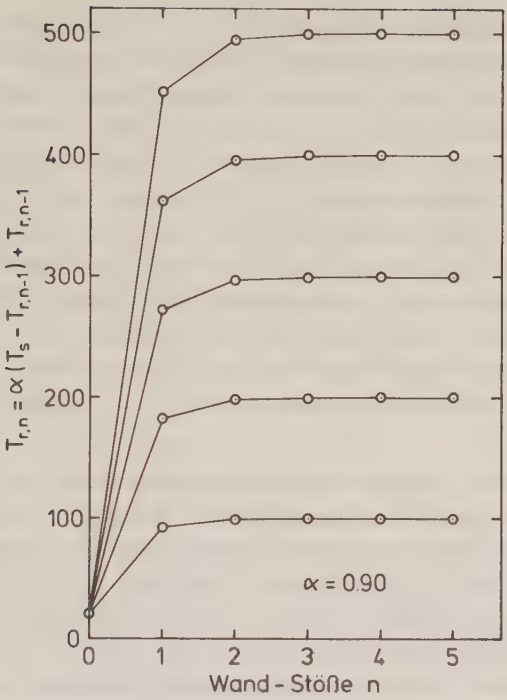


Abb. 29: Energieübertragung auf ein Gasmolekül durch Stöße auf eine heiße Wand für verschiedene Wandtemperaturen; Akkommodationskoeffizient $\alpha = 0.90$

Bei einem Moleküldurchmesser von ca. 8 Å beträgt die mittlere freie Weglänge ca. 0.02 cm; sie ist klein gegenüber dem Durchmesser des Einlaßsystems von 0.5 cm. Das bedeutet, daß zunächst die Moleküle in der Nähe der Wand nach einigen Stößen die Wandtemperatur erreichen und das strömende Gas erst nach radialer Durchmischung einheitlich die Wandtemperatur erreicht. Im Abschnitt 5 wird experimentell gezeigt, daß für das beschriebene Einlaßsystem diese Aufheizzone maximal 9 cm lang ist. Die Gesamtlänge der Heizzone von ca. 18 cm reicht somit voll aus, um das strömende Gas auf die Wandtemperatur zu erhitzen.

Der experimentell zugängliche Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis ca. 600 °C. Der Temperaturbereich wird nach oben ggf. noch dadurch beschränkt, daß sich die untersuchten Moleküle thermisch zersetzen. Eine thermische Zersetzung muß aber in jedem Fall

bei den thermodynamischen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Ob eine thermische Zersetzung bei den untersuchten organischen Molekülen stattfindet,wird durch folgende Meßanordnung überprüft. Das einfache heizbare Einlaßsystem (Abschnitt 2.2) wird in ein externes Rohr eingesetzt. Dieses Rohr wird an das ungeheizte Einlaßsystem des Spektrometers angeschlossen. Das Probengas wird in dem externen Heizrohr auf hohe Temperaturen erhitzt. Das heiße Gas strömt in das kalte Einlaßsystem und kühlt sich wieder auf Raumtemperatur ab. Eine thermische Zersetzung der Probenmoleküle wird durch Veränderungen im PE-Spektrum relativ zum Spektrum bei Raumtemperatur erkannt. Die Zersetzungstemperatur kann ggf. ermittelt werden und bildet dann die obere Grenze des Temperaturbereichs für die thermodynamischen Messungen.

Durch den begrenzten Temperaturbereich werden auch die zur Untersuchung geeigneten Beispiele eingeschränkt. Wenn ΔE_o einerseits zu groß ist, dann kann die energetisch ungünstigere Komponente bei Temperaturen bis 600 °C nicht ausreichend populiert werden. So wird z.B. bei einem ΔE_o-Wert von -5 kcal/mol die Konzentration der energetisch ungünstigeren Komponente B von 0.02 % bei 20 °C um das 6fache auf 0.12 % bei 100 °C erhöht. Diese Konzentration kann aber im PE-Spektrum nicht neben der energetisch günstigeren Komponente A erfaßt werden. Die Untersuchungen könnten in diesem Fall erst bei ca. 400 °C beginnen.

Wenn ΔE_o andererseits zu klein ist, so ist das Konzentrationsverhältnis bei Raumtemperatur nahezu 1:1 und zeigt nur geringe Änderungen mit der Temperatur. Die Auswertemethode kann dann nicht mehr die geringen prozentualen Konzentrationsänderungen mit der erforderlichen Genauigkeit erfassen.

Die Abb. 30 zeigt die Gleichgewichtskonstante $K = n_A/n_B$ im Temperaturbereich 0 bis 600 °C für verschiedene ΔE_o-Werte. Das Verhältnis g_A/g_B der Entartungsfaktoren ist 1. In Tabelle 3 sind die prozentualen Beiträge n_B der energetisch ungünstigeren Komponente B bei T=20°C für die ΔE_o-Werte der Abb. 30 berechnet sowie die prozentualen Änderungen Δn_B relativ zu 20 °C bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigt sich, daß die relative Änderung Δn_B für $\Delta E_o \approx$ -1.5 kcal/mol große Werte hat und daß Δn_B sowohl bei kleineren als auch bei grösseren ΔE_o-Werten kleinere Werte annimmt. Offensichtlich gibt es einen ΔE_o-Bereich, der zur Untersuchung mit der im Abschnitt 2 beschriebenen Meßanordnung optimal geeignet ist. Dieser ΔE_o-Bereich liegt

ΔE_o (kcal/mol)	n_B (%) T=20 °C	Δn_B (%) bei T (°C)					
		100	200	300	400	500	600
-0.2	42	1.8	3.2	4.1	4.8	5.3	5.6
-0.5	30	4.0	7.2	9.4	11.0	12.2	13.1
-1.0	15	5.4	10.4	14.1	16.9	19.1	20.8
-1.2	11	5.2	10.5	14.6	17.7	20.1	22.1
-1.5	7	4.6	9.8	14.1	17.5	20.3	22.6
-2.0	3	3.2	7.5	11.6	15.2	18.3	20.9
-2.5	1.4	2.0	5.2	8.7	12.0	15.1	17.8
-3.0	0.6	1.1	3.4	6.1	9.0	11.9	14.5
-4.0	0.1	0.4	1.3	2.8	4.7	6.8	9.0
-5.0	0.02	0.1	0.5	1.2	2.3	3.7	5.3

Tabelle 3: Prozentualer Anteil n_B der Komponente B am Gleichgewicht $B \rightleftharpoons A$ für verschiedene ΔE_o-Werte bei T=20 °C und prozentualer Zuwachs Δn_B relativ zu 20 °C bei verschiedenen Temperaturen.

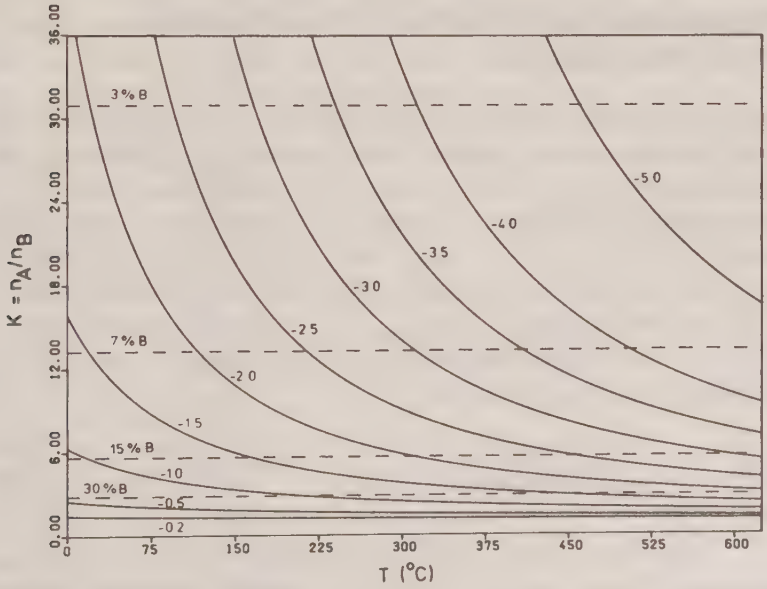


Abb. 30: Gleichgewichtskonstante K als Funktion der Temperatur T für verschiedene ΔE_o-Werte (in kcal/mol); $g_A/g_B = 1$

in der Größenordnung -0.5 bis -3.0 kcal/mol, wenn die Untersuchungen bei Raumtemperatur beginnen. Ggf. ist noch das Verhältnis der Entartungsfaktoren zu berücksichtigen. Die Temperatur T, bei der die Untersuchungen beginnen, wird so gewählt, daß $K_T < 30$ ist. Für Gleichgewichte mit $|\Delta E_o| < 0.2$ kcal/mol muß die Temperaturskala nach Temperaturen < 20 °C, für Gleichgewichte mit $|\Delta E_o| > 5$ kcal/mol muß die Temperaturskala nach Temperaturen > 600 °C erweitert werden, damit zuverlässige Meßergebnisse erhalten werden können.

Die Auswahl der zur Untersuchung geeigneten Systeme wird weiterhin dadurch eingeschränkt, daß die PE-Spektren der beteiligten Moleküle eindeutig zugeordnete und nicht extrem stark überlappte Banden aufweisen.

Systeme, die im Sinne dieser Erläuterungen photoelektronenspektroskopisch untersucht werden können, sind z.B. die temperaturabhängigen Besetzungszahlenverhältnisse von schwingungsangeregten zweiatomigen Molekülen (Abschnitt 4.1) und die temperaturabhängigen Konformerengleichgewichte organischer Moleküle (Abschnitt 4.2).

4.1 Besetzungszahlenverhältnisse schwingungsangeregter zweiatomiger Moleküle

Die Schwingungsfeinstrukturen der PE-Banden von zweiatomigen Molekülen bei Raumtemperatur werden interpretiert als Übergänge vom Schwingungsgrundzustand des Moleküls (Schwingungsquantenzahl v"=0) in die einzelnen Schwingungszustände des Molekülions (Schwingungsquantenzahl v'=0,1,2,...) [2] (vgl. Abb. 31). Die Intensitäten der Schwingungsteilbanden sind proportional den Franck-Condon-Faktoren (FCF) [2]. Das Verhältnis $n_{v"=1}/n_{v"=0}$ der Besetzungszahlen der Moleküle im 1. schwingungsangeregten und im Grundzustand ist durch die Boltzmannverteilung gegeben:

$$\frac{n_{v"=1}}{n_{v"=0}} = \frac{n_1}{n_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E_o}{R\,T}\right) \qquad (57)$$

Die Energiedifferenz $\Delta E_o = E_{v"=1} - E_{v"=0}$ ist die Schwingungsfrequenz

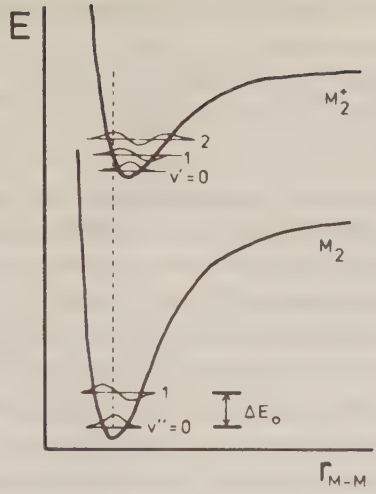


Abb. 31: Potentialkurven für ein zweiatomiges Molekül M_2 und Molekülion M_2^+ als Funktion des Bindungsabstands r

des Moleküls. Nach Gleichung (57) kann die Population des 1. schwingungsangeregten Zustands durch Temperaturerhöhung erhöht werden. Wenn $n_1 > 2$ bis 3 % von n_0, so kann das IP dieses Zustands im PE-Spektrum gemessen werden ("hot bands"). Das IP der "hot bands" ist um die Schwingungsfrequenz gegenüber dem IP des $0 \rightarrow 0$-Übergangs erniedrigt. Solche "hot bands" sind bei Cl_2, Br_2 und J_2 bereits bei Raumtemperatur zu beobachten [46a),111),112)], weil die Energiedifferenz ΔE_o relativ klein ist und eine ausreichende Populierung des v"=1-Zustands der Halogenmoleküle ermöglicht (vgl. Tab. 4).

Molekül	Schwingungsfrequenz[a] (cm^{-1})	Energiedifferenz ΔE_o (kcal/mol)
Cl_2	557 ($0 \rightarrow 1$) 1106 ($0 \rightarrow 2$)	1.59 3.16
Br_2	321	0.92
J_2	213	0.61
O_2	1556	4.45
N_2	2331	6.66
H_2	4159	11.89

Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen zweiatomiger Moleküle
a) nach Lit. Zit. 117)

Das O_2-Molekül hat mit ΔE_o=4.45 kcal/mol eine relativ große Energiedifferenz zwischen den Schwingungszuständen v"=0 und 1. Der 1. angeregte Schwingungszustand kann aber im Temperaturbereich 300 bis 600 °C ausreichend hoch populiert und damit photoelektronenspektroskopisch untersucht werden.

Die Energiedifferenz beträgt beim N_2-Molekül 6.66 kcal/mol. Das bedeutet, daß erst ab 600 °C der v"=1-Zustand zu ca. 2 % populiert ist. Eine temperaturabhängige Untersuchung ist mit der beschriebenen Meßanordnung nicht möglich. Ebenso verhält es sich beim H_2-Molekül, wo die entsprechende Energiedifferenz 11.89 kcal/mol beträgt.

Jonathan et al. [113] haben die PE-Spektren von schwingungsangeregten N_2- und H_2-Molekülen gemessen. Die Moleküle sind durch Mikrowellen angeregt und anschließend ionisiert worden. Die "effektive Schwingungstemperatur" der Moleküle wird mit ca. 5700 °C für N_2 und ca. 2800 °C für H_2 angegeben [113].
In diesem Abschnitt sollen die Besetzungszahlenverhältnisse n_1/n_0 von O_2 und Cl_2 mit der Methode der temperaturabhängigen PES untersucht werden. Die Untersuchung beschränkt sich jeweils auf die $^2\Pi_g$-Bande. Diese Bande hat den Vorteil, daß sie eine ausgeprägte und gut aufgelöste Schwingungsfeinstruktur hat, so daß keine Schwierigkeiten durch überlappende Banden anderer Ionenzustände entstehen und keine Störungen der Teilbandenintensitäten durch die Progression einer vorgelagerten Bande zu erwarten sind. Der ΔE_o-Wert der Bandenanpassungsmethode kann unmittelbar mit der Schwingungsfrequenz des Ramanspektrums verglichen werden.

Andererseits treten folgende Schwierigkeiten auf: Bei der Ionisation des O_2-Moleküls mit He-I-Strahlung entsprechen die experimentellen Intensitäten der Teilbanden nicht den berechneten FCF[114), 115),116)]. Dies ist eine Folge der Autoionisation [115)]. Diese Störung der Intensitäten infolge Autoionisation ist groß bei v'=4 und5, weniger stark bei v'=0 und 1, so daß die Intensitäten dieser ersten Schwingungsteilbanden mit den berechneten FCF näherungsweise korreliert werden können. Bei der Ionisation des Cl_2-Moleküls wird die $^2\Pi_g$-Bande in zwei Spin-Bahn-Komponenten aufgespalten. Die $^2\Pi_g^{3/2}$- und die $^2\Pi^{1/2}$-Bande sind um 645 cm^{-1} gegeneinander verschoben [111),112)].

4.1.1 Ergebnisse beim Sauerstoff-Molekül [60]

Abb. 32 zeigt die $O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g)$-Bande [114),115),118)-123)] des PE-Spektrums von O_2 bei sieben verschiedenen Probentemperaturen (25°, 295°, 326°, 405°, 458°, 512 °C). Jedes Spektrum (1024 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 64 ms pro Kanal pro scan über 40 scans summiert. Die Schwingungsfeinstruktur bei 25 °C entspricht den Übergängen aus dem Schwingungsgrundzustand (v"=0) in die verschiedenen Schwingungszustände des Molekülions. Abb. 33 zeigt die $O_2^+(^2\Pi_g)$-Bande bei 25 °C zusammen mit den angepaßten symmetrischen Gaußfunktionen. Als Untergrund wurde eine Gerade verwendet, die durch die gemittelten Zählraten der ersten 10 und der letzten 10 Kanäle gegeben ist. Die Parameter der Untergrund-Geraden wurden nicht optimiert.

Die relativen, auf $I_{0\rightarrow1}$=100 normierten Intensitäten der Schwingungsteilbanden bei 25 °C sind in Tabelle 5 mit den Ergebnissen anderer Messungen und mit den berechneten FCF zusammengestellt. Als Maß für die Intensität werden in allen Fällen die korrigierten Bandenflächen verwendet. Beim Vergleich der experimentellen Daten ist zu beachten, daß jeweils verschiedene Analysatortypen verwendet worden sind (vgl. Erläuterungen zu Tab. 5).

v'	He I[a)]	He I[b)]	He II[b)]	He I[c)]	FCF[d)]
0	45 ± 1	46 ± 2	55 ± 3	43	51
1	100 ± 1	100 ± 3	100 ± 3	100	100
2	93 ± 1	94 ± 1	81 ± 3	92	81
3	50 ± 1	45 ± 2	32 ± 2	45	36
4	18 ± 1	14 ± 2	8 ± 2	14	9

Tab. 5: Intensitäten der Schwingungsteilbanden von $O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2^+(^2\Pi_g)$ bei 25 °C; normiert auf $I_{0\rightarrow1}$ = 100

a) eigene Ergebnisse
b) Lit. Zit. 115); Cylindrical-mirror-Analysator
c) Lit. Zit. 121); Retarding-field-Analysator
d) Lit. Zit. 125); berechnet mit Morse-Potentialen

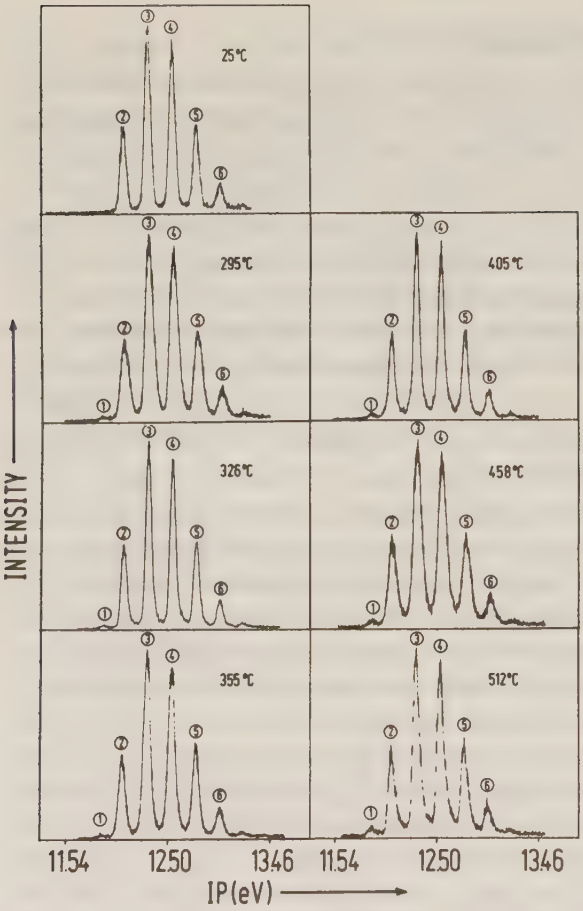


Abb. 32: $O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2^+(^2\Pi_g)$-Bande bei verschiedenen Probentemperaturen

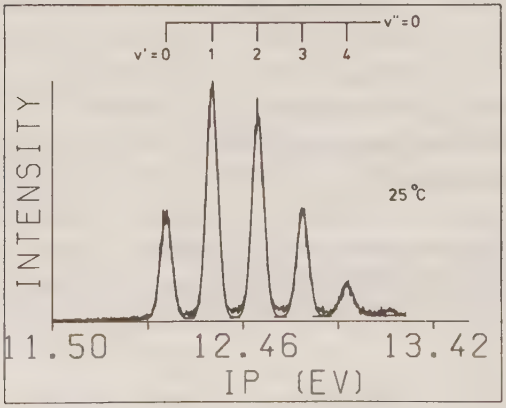


Abb. 33: Ergebnis der Bandenanpassung der $^2\Pi_g$-Bande von O_2 bei Raumtemperatur (5 symmetrische Gaußfunktionen)

Auf die Abweichung der relativen Intensitäten von den berechneten FCF infolge Autoionisation wurde bereits hingewiesen. Die He-II-Daten korrelieren besser mit den FCF, weil keine Intensitätsstörung durch Autoionisation vorliegt (Tab. 5).

Bei Temperaturen über ca. 300 °C erscheint vor der 0→0-Bande eine neue Bande bei 11.9 eV. Sie wird mit 1 bezeichnet (Abb. 32); die übrigen Teilbanden werden fortlaufend numeriert. Die IP-Differenz von 0.19 ± 0.03 eV (≙ 1530 ± 240 cm^{-1}) zwischen den Banden 1 und 2 stützt die Zuordnung der Bande 1 zur Ionisation des schwingungsangeregten O_2 (v"=1 → v'=0). Die entsprechende Ramanfrequenz ist 1556 cm^{-1} [117].

Abb. 34 zeigt die relativen FCF $q_{v"v'}$ [125] für die verschiedenen v" → v'-Übergänge. Aus dieser Abbildung wird deutlich, daß die Schwingungsteilbanden der v"=1 → v'=1,2,...-Progression unter den Banden der v"=0 → v'=0,1,2,...-Ionisationen liegen.

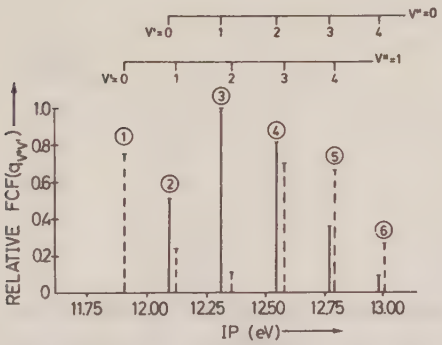


Abb. 34: Relative Franck-Condon-Faktoren $q_{v"v'}$ für $O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2^+(^2\Pi_g)$

Die Intensität $I_{v"v'}$ einer Schwingungsteilbande ist proportional dem FCF $q_{v"v'}$ des entsprechenden Schwingungsübergangs, so daß für PE-Spektren mit aufgelösten Schwingungsteilbanden die Gleichung (3) modifiziert werden muß:

$$I_{v"v'} = I^* \, l \, n_{v"} \, \sigma \, q_{v"v'} \qquad (58)$$

Die Spin-Bahn-Aufspaltung der $^2\Pi_g$-Bande beträgt 195 cm^{-1} [2c]. Dieser Wert ist klein gegenüber der Schwingungsfrequenz des O_2^+. Die Spin-Bahn-Komponenten brauchen deshalb in Gleichung (58) nicht

explizit berücksichtigt zu werden. Die Photoionisierungsquerschnitte σ sind für die einzelnen Schwingungsteilbanden der $^2\pi_g$-Bande gleich [124]. Die Intensitätsverhältnisse I_2/I_1, I_3/I_6, I_5/I_2, I_4/I_5 und I_3/I_2 können unter Verwendung der Schwingungsfrequenz und der Franck-Condon-Faktoren [125] als Funktion der Temperatur berechnet werden:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{q_{00} + q_{11}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})}{q_{10}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})} = \frac{q_{00}}{q_{10}}\exp(\frac{\Delta E_o}{R\,T}) + \frac{q_{11}}{q_{10}} \qquad (59)$$

$$\frac{I_3}{I_6} = \frac{q_{01} + q_{12}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})}{q_{04} + q_{15}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})} \qquad (60)$$

$$\frac{I_5}{I_2} = \frac{q_{03} + q_{14}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})}{q_{00} + q_{11}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})} \qquad (61)$$

$$\frac{I_4}{I_5} = \frac{q_{02} + q_{13}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})}{q_{03} + q_{14}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})} \qquad (62)$$

$$\frac{I_3}{I_2} = \frac{q_{01} + q_{12}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})}{q_{00} + q_{11}\exp(-\frac{\Delta E_o}{R\,T})} \qquad (63)$$

Abb. 35 zeigt die nach den Gleichungen (59) bis (63) berechneten Intensitätsverhältnisse als Funktion der Temperatur. Demnach ist eine temperaturabhängige Untersuchung der Intensitätsverhältnisse nur für I_2/I_1 zweckmäßig.

Die durch symmetrische Gaußfunktionen angepaßten Spektren für die verschiedenen Temperaturen zeigt Abb. 36. Die angepaßten Spektren erfüllen das 0.2 %-Konvergenzkriterium *) (vgl. Abschnitt 3.3).

---

*) Die publizierten Ergebnisse [60] beruhen auf einem zu weit gefaßten Konvergenzkriterium (10 %). Der Unterschied in den angepaßten Spektren mit 10 %- bzw. 0.2 %-Konvergenzkriterium ist gering, die Abweichungen der jeweils angepaßten Parameter sind kleiner als 1 % und liegen in jedem Fall innerhalb des Standardfehlers.

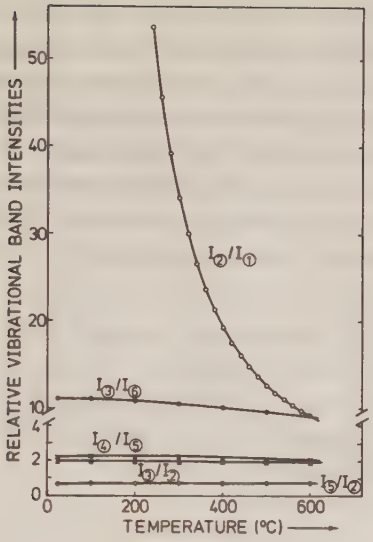


Abb. 35: Berechnete relative Schwingungsteilbandenintensitäten für $O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2^+(^2\Pi_g)$ als Funktion der Temperatur

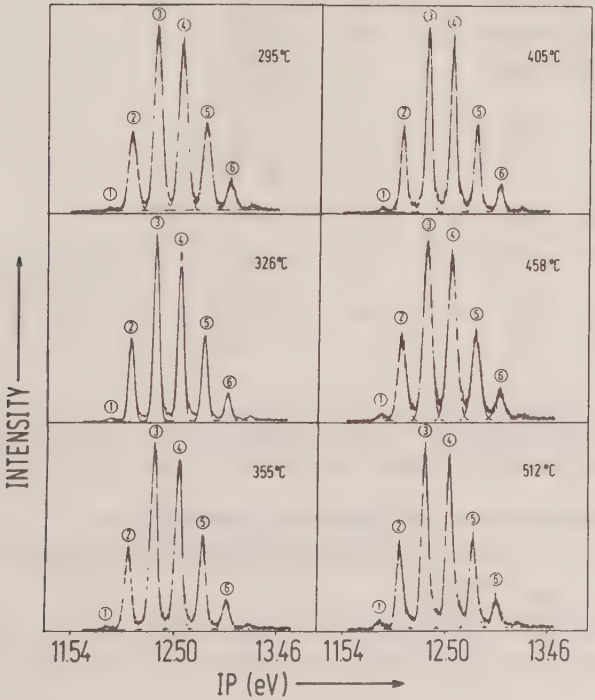


Abb. 36: Ergebnis der Bandenanpassung der $^2\Pi_g$-Bande von O_2 bei verschiedenen Probentemperaturen (6 symm. Gaußfunktionen)

Die Schwingungsteilbanden werden gut durch symmetrische Gaußfunktionen angepaßt. Der Bereich zwischen den Teilbanden wird bei hohen Temperaturen nicht gut simuliert. Es kann nicht entschieden werden, ob dies durch einen apparativen Effekt oder durch die Nichtberücksichtigung der v"=1 → v'=1,2,...-Teilbanden bei der Bandenanpassung bedingt ist. Eine Berücksichtigung dieser Teilbanden bei der Bandenanpassung verbessert einerseits die Standardabweichung, vermindert aber andererseits die Aussagekraft der Intensitätsverhältnisse (vgl. Abschnitt 3.3).

Die korrigierten und auf $I_2 = I_{0\to0} = 100$ normierten Intensitäten sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Daten in Tabelle 6 zeigen, daß I_1 mit steigender Temperatur relativ zu I_2 anwächst. Die Fehler bei der Intensitätsmessung für Bande 1 sind groß, was auf die geringe Intensität der Bande 1 zurückzuführen ist.

T (°C)	Bande 1	2	3	4	5	6
295	3.8	100	225	217	113	37
	±1.6	±2	±4	±4	±3	±2
326	5.3	100	212	196	105	35
	±2.2	±3	±4	±4	±3	±2
355	6.0	100	234	219	115	40
	±2.5	±3	±5	±5	±3	±2
405	7.3	100	217	203	105	35
	±3.1	±4	±6	±6	±4	±3
458	6.6	100	210	202	109	37
	±1.7	±3	±4	±4	±3	±2
512	10.1	100	216	209	117	42
	±3.0	±4	±7	±7	±5	±4

Tabelle 6: Intensitäten der Schwingungsteilbanden von $O_2(^3\Sigma_g^-) \longrightarrow O_2^+(^2\Pi_g)$ bei verschiedenen Probentemperaturen; normiert auf $I_2 = I_{0\to0} = 100$

In Abb. 37 sind die gemessenen Intensitätsverhältnisse I_2/I_1 zusammen mit den theoretischen Werten nach Gleichung (59) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die theoretisch berechnete Kurve berücksichtigt nicht die Störungen durch Autoionisation. Aus diesem Grund und angesichts der Fehler bei der Bandenanpassung kann eine bessere Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Kurve nicht erwartet werden.

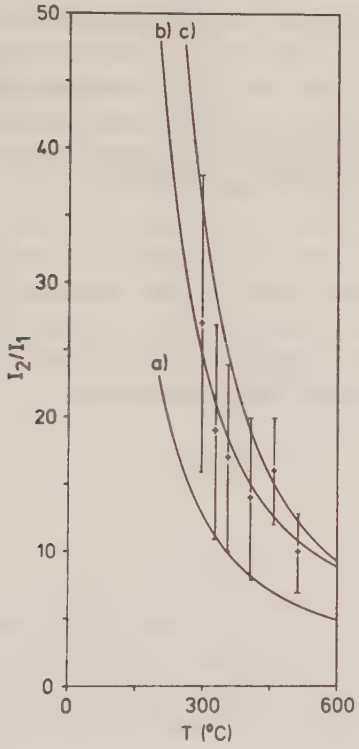


Abb. 37: Berechnete (Kurve c) und gemessene (+) relative Schwingunngsteilbandenintensitäten I_2/I_1 der $O_2^+(^2\Pi_g)$-Bande als Funktion der Temperatur;
a) berechnet mit $\bar{\nu} = 1150\ cm^{-1}$
b) an die experimentellen Daten angepaßte Kurve
c) theoretische Kurve nach Gleichung (59)

Die Schwingungsfrequenz des O_2-Moleküls kann im Prinzip aus der linearisierten Form der Gleichung (59) berechnet werden:

$$\ln \left(\frac{I_2}{I_1} - \frac{q_{11}}{q_{10}}\right) \frac{q_{10}}{q_{00}} = \frac{\Delta E_o}{R\,T} \qquad (64)$$

Die lineare Ausgleichsrechnung mit $q_{11}/q_{00}=0.3187$ und $q_{10}/q_{00}=1.4719$ [125] ergibt $\Delta E_o = 3.3 \pm 0.7$ kcal/mol, das entspricht einer Schwin-

gungsfrequenz von 1150 ± 250 cm^{-1} x). Dieser Wert weicht von der Ramanfrequenz ab. Außerdem beschreibt dieser Wert zusammen mit den berechneten q_{11}/q_{10}- und q_{00}/q_{10}-Werten nicht die experimentellen I_2/I_1-Daten nach Gleichung (59) (vgl. Abb. 37, Kurve a). Die Berechnung von ΔE_o aus den relativen Intensitäten nach Gleichung (64) setzt voraus, daß die Ausgleichsgerade durch den Nullpunkt geht, d.h. daß die experimentellen Daten I_2/I_1 bei Extrapolation auf sehr hohe Temperaturen dem Wert q_{11}/q_{10} zustreben. Der relativ schmale Temperaturbereich von 300 bis 500 °C sowie die begrenzte Zahl von Messungen für I_2/I_1 reichen nicht aus, um diesen Wert bei sehr hohen Temperaturen genau zu bestimmen. Es ist von daher zweckmäßiger, in Gleichung (59) ΔE_o, q_{00}/q_{10} und q_{11}/q_{10} als Parameter zu behandeln und in einer nicht-linearen Ausgleichsrechnung zu optimieren. Die mit der Levenberg-Methode optimierten Parameter sind ΔE_o=4 ± 1 kcal/mol (≙ 1400 ± 350 cm^{-1}), q_{00}/q_{10} = 0.7 ± 0.4 und q_{11}/q_{10}=2 ± 7. Diese Parameter beschreiben die experimentellen Daten gut (Abb. 37, Kurve b). Die Schwingungsfrequenz stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der Ramanfrequenz überein. Der optimierte Wert für q_{00}/q_{10} entspricht dem theoretischen Wert von 0.68, während der Wert für q_{11}/q_{10} stark vom theoretischen Wert von 0.32 abweicht.

4.1.2 Ergebnisse beim Chlor-Molekül

Abb. 38 zeigt die $Cl_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow Cl_2^+(X^2\Pi_g)$-Bande [46a),111),112)] des PE-Spektrums von Cl_2 bei 25°, 54° und 120 °C jeweils mit den angepaßten symmetrischen Gaußfunktionen. Wegen der Aggressivität des heißen Chlorgases konnten mit dem im Abschnitt 2.2 beschriebenen Einlaßsystem keine Spektren bei höherer Probentemperatur erhalten werden.

Die untersten drei Schwingungsniveaus des Cl_2 im elektronischen Grundzustand sind bei 120 °C mit ca. 86 % (v"=0), 12 % (v"=1) und 2 % (v"=2) populiert. Die Teilbande 3 der $^2\Pi_g$-Bande entspricht dem 0→0-Übergang; die Teilbande 2 ist dem 1→0-Übergang zugeordnet worden [111)]. Die Energiedifferenz zwischen den Teilbanden 1 und 3

---

x) vgl. Fußnote auf Seite 62

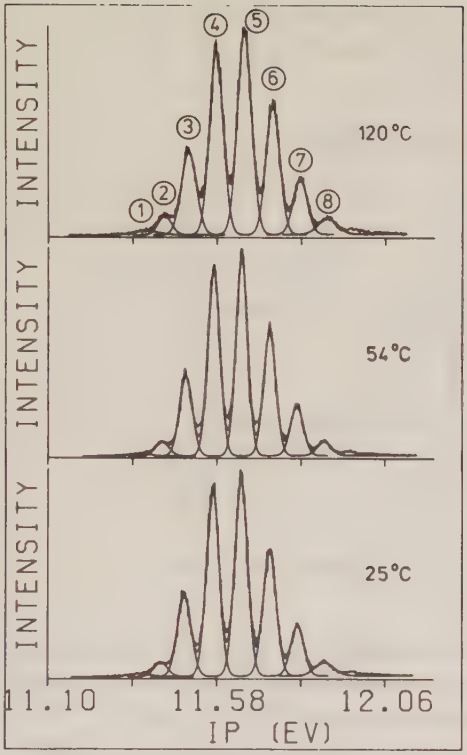


Abb. 38: $Cl_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow Cl_2^+(^2\Pi_g)$-Bande bei verschiedenen Probentemperaturen; die Bandenanpassung erfolgte mit 8 symmetrischen Gaußfunktionen

beträgt 0.13 ± 0.03 eV (≙ 1048 ± 240 cm^{-1}). Dieser Wert stimmt gut mit der Ramanfrequenz 1106 cm^{-1} für die 1. Oberschwingung überein [117]. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 645 cm^{-1} bzw. 0.08 eV [126], d.h. sie ist gleich der Ramanfrequenz der Grundschwingung. Der Abb. 39 ist zu entnehmen, wie die Spin-Bahn-Komponenten den einzelnen Teilbanden zugeordnet sind. Unter der Teilbande 3 sind Beiträge von allen drei besetzten Schwingungsniveaus (v"=0,1,2), unter der Teilbande 2 von v"=1 und 2 zu berücksichtigen. Das Intensitätsverhältnis I_3/I_2 kann mit der Ramanfrequenz der Grundschwingung und den FCF berechnet werden:

$$\frac{I_3}{I_2} = \frac{n_2\,(q_{22}^{3/2} + q_{21}^{1/2}) + n_1\,(q_{11}^{3/2} + q_{10}^{1/2}) + n_0\,q_{00}^{3/2}}{n_2\,(q_{21}^{3/2} + q_{20}^{1/2}) + n_1\,q_{10}^{3/2}} \qquad (65)$$

n_0, n_1 und n_2 sind die Besetzungszahlen für die Schwingungsniveaus

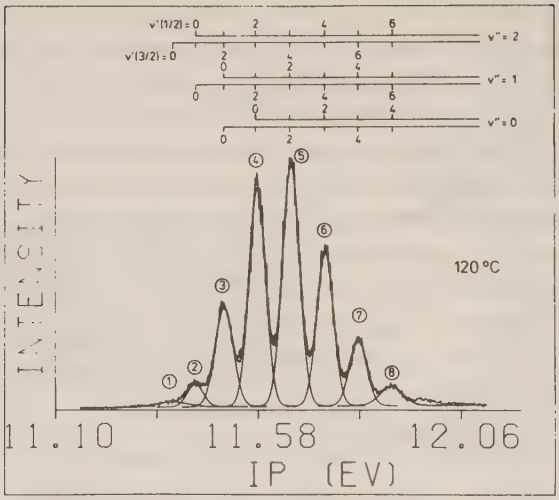


Abb. 39: PE-Spektrum von Cl_2 ($^2\Pi_g$-Bande) bei 120 °C

v"=0, 1 und 2. Die Besetzungszahlen werden für eine gegebene Temperatur aus den spektroskopischen Daten berechnet (Tab. 4). Die FCF $q^{3/2}_{v"v'}$ und $q^{1/2}_{v"v'}$, für die Spin-Bahn-Komponenten $^2\Pi_g^{3/2}$ und $^2\Pi_g^{1/2}$ sind in der Literatur nicht für v" $\geqslant$ 1 tabelliert. Sie wurden deshalb mit einer von Halman und Laulicht [127] beschriebenen Methode mit Morse-Potentialfunktionen und Morse-Schwingungsfunktionen [128] sowie mit den notwendigen spektroskopischen Daten [111] berechnet. Die FCF sind in Tabelle 7 zusammengestellt; Abb. 40 zeigt die relativen FCF der $^2\Pi_g$-Bande von Cl_2.

	$Cl_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow Cl_2^+(^2\Pi_g^{3/2})$			$Cl_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow Cl_2^+(^2\Pi_g^{1/2})$		
v'	v"=0	1	2	v"=0	1	2
0	0.22473	0.29310	0.22424	0.21812	0.28942	0.22525
1	0.37191	0.05521	0.01967	0.36910	0.06010	0.01617
2	0.26395	0.06712	0.16932	0.26769	0.06073	0.16938
3	0.10655	0.25753	0.00782	0.11031	0.25345	0.01057
4	0.02756	0.21424	0.11341	0.02893	0.21844	0.10538
5	0.00517	0.08552	0.24355	0.04636	0.09302	0.23787

Tabelle 7: Franck-Condon-Faktoren für die $^2\Pi_g$-Bande von Cl_2

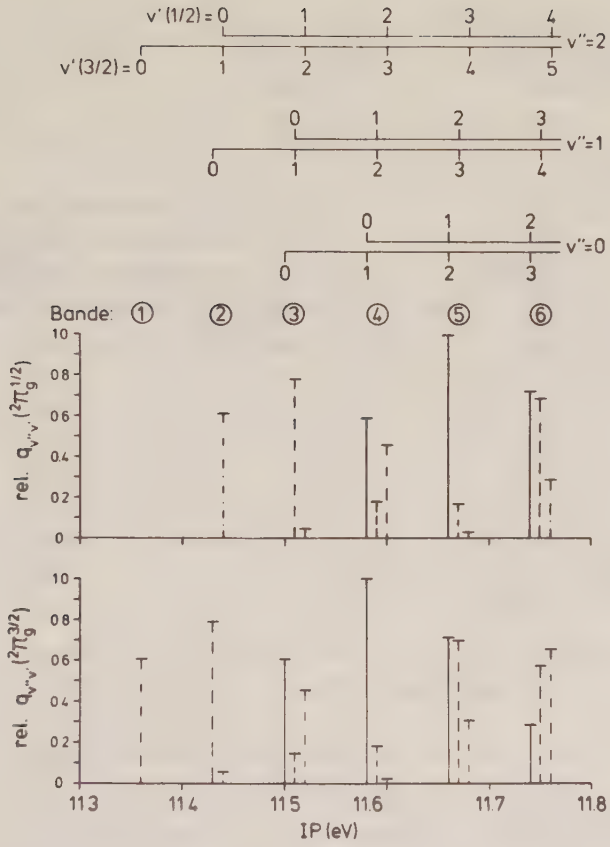


Abb. 40: Relative Franck-Condon-Faktoren für die $^2\Pi_g$-Bande von Cl_2

Die experimentellen Intensitätsverhältnisse I_3/I_2 sind 9 ± 6, 7 ± 3 und 6 ± 3 bei 25°, 54° und 120 °C. Abb. 41 zeigt diese Daten zusammen mit dem theoretischen Kurvenverlauf I_3/I_2 als Funktion der Temperatur. Die Übereinstimmung der wenigen gemessenen Daten mit der berechneten Kurve ist gut. Auf eine Berechnung des ΔE_o-Werts analog zum O_2-Beispiel wurde angesichts der wenigen zur Verfügung stehenden experimentellen Daten verzichtet.

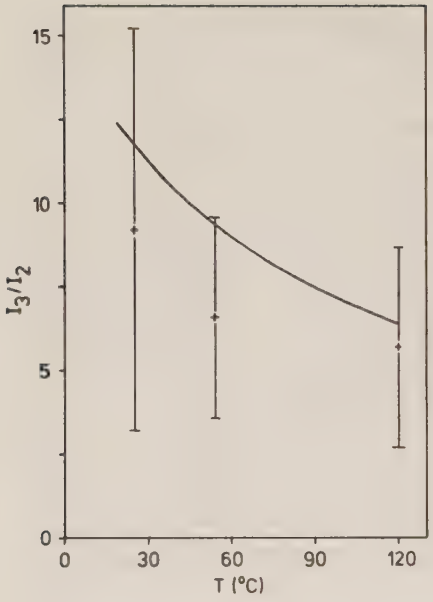


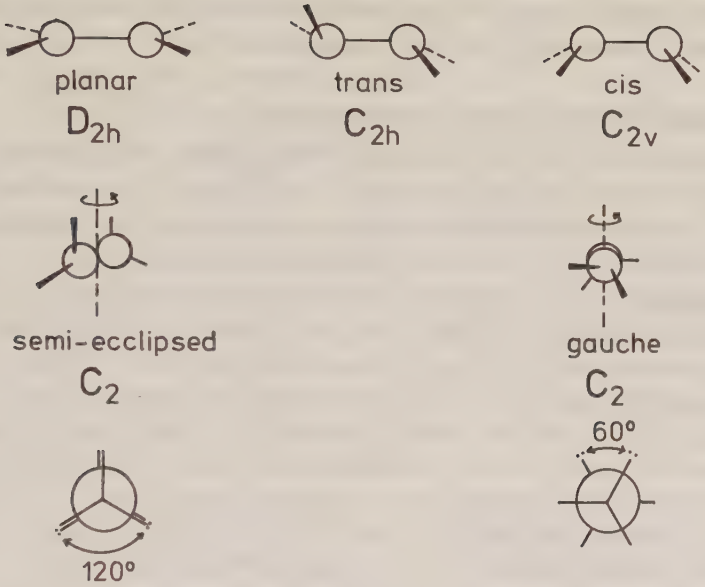
Abb. 41: Berechnete und gemessene (+) relative Schwingungsteilbandenintensitäten I_3/I_2 der $Cl_2^+(^2\Pi_g)$-Bande als Funktion der Temperatur

4.2 Konformerengleichgewichte von organischen Molekülen

4.2.1 Tetramethyldiphosphin, $(CH_3)_2P\text{-}P(CH_3)_2$ [62]

Die Konformation von Tetramethyldiphosphin (TMDP) wurde bereits mehrfach untersucht [50),129)-140)]. Die verschiedenen Untersuchungsmethoden ergaben widersprüchliche Ergebnisse bezüglich der Konformation von TMDP.

TMDP ist ein Molekül des Typs X_2Y_4. Einige der möglichen Konformationen von X_2Y_4-Molekülen sind:



Im folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden für die Konformation von TMDP diskutiert.

NMR-Untersuchungen [129)-135)]

Die Untersuchungen an TMDP mit der dynamischen NMR-Methode wurden in flüssiger Phase durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können nur bedingt auf die Gasphase übertragen werden.

Im NMR-Spektrum von TMDP sind beim Abkühlen auf -120 °C keine temperaturabhängigen Veränderungen festzustellen [131)-135)]. Dieser Befund wird unterschiedlich interpretiert. Lambert et al. [131)] schliessen eine gauche-Konformation aus, treffen aber keine Entscheidung zwischen "nur trans"-Konformation und schneller Rotation um die P-P-Bindung. Aime et al. [134)] machen die schnelle Rotation um die P-P-Bindung zwischen zwei gauche-Konformationen für das Fehlen des Koaleszenzphänomens verantwortlich und halten die "nur trans"-Konformation für TMDP ohne nähere Begründung für unwahrscheinlich. Die Autoren beobachten allerdings eine temperaturabhängige Änderung der chemischen Verschiebung sowie Änderungen der J_{PP}-Kopplungskonstanten in der Reihe P_2H_4 - P_2Me_4 - P_2Et_4 - $P_2Pr^i_4$ - $P_2Bu^t_4$ und schließen von daher ein gauche-trans-Konformerengleichgewicht nicht aus. Andere Autoren [132),133)] interpretieren ihre NMR-Daten unter

der Voraussetzung einer "nur gauche"-Konformation für TMDP, was sie mit dem sog. "gauche-Effekt" [136] begründen.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an TMDP [137),138]

Das Ramanspektrum von TMDP in fester Phase zeigt, daß nur ein Konformeres vorliegt, dem eindeutig die trans-Form zugeordnet werden kann [137]. In flüssiger Phase treten im Raman- und IR-Spektrum zusätzliche Banden auf, die einem zweiten Konformeren (gauche) zugeschrieben werden [137]. Aus dem Intensitätsverhältnis von für die jeweilige Konformation charakteristischen Ramanlinien wird ein Populationsverhältnis von ca. 60 % gauche und ca. 40 % trans-Konformeren in flüssiger Phase bei Raumtemperatur abgeschätzt. Dewar et al. [140] stellen dieses Ergebnis in Frage. Nach Argumentation dieser Autoren ist die Voraussetzung, unter der dieses Populationsverhältnis abgeschätzt wurde, fraglich (vgl. Anm. 12 in Zit. 140). Das Intensitätsverhältnis der P-P-stretch-Schwingungen des trans- und gauche-Konformeren in flüssiger Phase ist nicht signifikant temperaturabhängig [137]; allerdings wurde nur ein sehr kleines Temperaturintervall von 40 °C untersucht.

Bei der Messung des Ramanspektrums von TMDP in Gasphase konnte eine kleine Änderung der relativen Linienintensität beobachtet werden, wenn die Temperatur von Raumtemperatur auf 80 °C erhöht wird [138]. Dies deutet auf eine kleine Energiedifferenz zwischen den beiden Rotameren hin. Die Autoren geben ein Populationsverhältnis von ca. 40 % trans und ca. 60 % gauche-Konformeren für TMDP in Gasphase bei Raumtemperatur an. Aus diesem Populationsverhältnis folgt - bei Berücksichtigung des Entartungsfaktors 2 für die gauche-Form -, daß die trans-Form ca. 0.2 - 0.3 kcal/mol stabiler ist als die gauche-Form.

Elektronenbeugungsmessungen an TMDP [139]

Elektronenbeugungsmessungen an TMDP in Gasphase [139] ergaben, daß TMDP nur in einer Konformation stabil ist und daß der Diederwinkel zwischen den freien Elektronenpaaren der P-Atome 164 ± 23° beträgt. Die Abweichung von 180° (≙ trans-Konformation) wird mit einem "shrinkage effect" erklärt, der aus einer niederfrequenten Torsionsschwingung um die P-P-Bindung folgt. Dies würde auch erklären, weshalb die Methylprotonen im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht magnetisch äquivalent sind [129]. Auf Grund der Elektronenbeugungsdaten werden die

cis- und gauche-Konformationen oder eine Mischung aus gauche- und trans-Konformation für TMDP ausgeschlossen [139]. Diese Ergebnisse sind von anderen Autoren kritisiert worden [138].

PE-spektroskopische Untersuchungen an TMDP [140),50]

Das PE-Spektrum von TMDP [140),50] wird dahingehend interpretiert, daß ein Konformerengleichgewicht vorliegt und daß das trans-Konformere in der Gasphase stabiler ist als das gauche-Konformere.

Aus dem Verhältnis der für die jeweilige Konformation charakteristischen PE-Bande und auf Grund der getroffenen Bandenzuordnung geben Dewar et al. [140] ein Populationsverhältnis von 84 % trans- und 16 % gauche-Form bei Raumtemperatur an. Aus diesem Populationsverhältnis folgt,daß die trans-Form ca. 1.4 kcal/mol stabiler ist als die gauche-Form.

Turner et al. [50] haben das PE-Spektrum von TMDP bei 25° und 290 °C gemessen und geben auf Grund der beobachteten Änderungen der Bandenintensitäten eine andere Bandenzuordnung an als Dewar et al. [140]. Elbel et al. [141] übernehmen die Zuordnung von Turner et al. [50].

Quantenchemische Berechnungen

Die Gesamtenergien der TMDP-Konformeren können mit den üblichen quantenchemischen Näherungsverfahren, die auch für Phosphor parametrisiert sind (CNDO/2, CNDO/S, STO-3G) nicht genau genug berechnet werden. So wird die Energiedifferenz $\Delta E_o = E_{trans} - E_{gauche}$ mit STO-3G zu -7.3 kcal/mol und mit CNDO/2 zu -9.5 kcal/mol berechnet [142], was eindeutig im Widerspruch zu den pe-spektroskopischen Ergebnissen steht [140),50].

Mislow et al. [143] haben mit der "empirical force field"-Methode die Konformationen des 1.1.2.2-Tetramethyldisilans berechnet und sehen diese Verbindung als eine Modellverbindung für TMDP an. Die beiden Konformeren des Tetramethyldisilans sind demzufolge fast energieentartet.

PE-Spektrum von TMDP bei variabler Probentemperatur [80]

Im folgenden soll mit Hilfe der temperaturabhängigen PES die Zuordnung der PE-Banden zu den stabilen Konformeren von TMDP geklärt sowie die Energiedifferenz zwischen den stabilen Konformeren ermittelt werden.

Das TMDP wurde nach der Methode von Parshall [144] synthetisiert *). Der Probenbehälter wurde unter Schutzgas (Argon) an das PE-Spektrometer angeschlossen. Vor der Messung wurde das Spektrometer mit NH_3 gespült, um Säurespuren an den Wänden des Einlaßsystems zu neutralisieren. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen dauerte es etwa 1 Stunde, bis die PE-Spektren von TMDP reproduzierbar und die geringen Mengen einer flüchtigen Verunreinigung abgepumpt waren. Das Spektrometer wurde während der gesamten Untersuchungszeit nicht belüftet, um die internen Teile vor Luft zu schützen. Auf diese Weise konnten über mehrere Wochen hinweg reproduzierbare Spektren gemessen werden.

Jedes Spektrum (1024 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 32 ms pro Kanal pro scan über 128 scans summiert. Die Spektren wurden mit Xenon geeicht. Bei allen Probentemperaturen wurde die Auflösung des Spektrometers überprüft. Die Auflösung $E/\Delta E$ betrug in allen Fällen ca. 220, das entspricht einer Halbwertsbreite des Argon-Signals von 25 meV. Bei jeder Temperatur wurden drei Spektren gemessen.

Die winkelabhängigen PE-Spektren [2d] wurden mit einem Vacuum Generators ADES 400-Spektrometer bei einer Durchlaßenergie des Verzögerungsfeld-Analysators von 5 eV gemessen. Jedes Spektrum (512 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 32 ms pro Kanal pro scan über 256 scans summiert. Die Asymmetrieparameter wurden mit Hilfe eines FORTRAN-IV-Programms berechnet.

Abb. 42 zeigt das PE-Spektrum von TMDP bei Raumtemperatur. Dieses Spektrum stimmt mit dem von Dewar et al. [140] gemessenen überein.

Mit der in der Einleitung von Abschnitt 4 beschriebenen Meßanordnung wurde zunächst der Temperaturbereich ermittelt, in dem TMDP unter Spektrometerbedingungen chemisch stabil ist. Bis zu einer Pyrolysetemperatur von ca. 260 °C wird das normale Raumtemperaturspektrum (Abb. 42) gemessen. Bei höheren Pyrolysetemperaturen steigt die Intensität der Bande 3 stark an. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der Ionisation des Elektronenpaares von Trimethylphosphin (IP bei 8.58 eV [145] bzw. bei 8.60 eV [146]), das bei der thermischen Zersetzung entsteht. In Abb. 43 sind die relativen Bandenhöhen h_4/h_3, h_1/h_3 und h_4/h_1 als Funktion der Pyrolysetemperatur aufgetragen.

---

*) Ich danke Herrn Dr. H. Vermeer für die Synthese von TMDP.

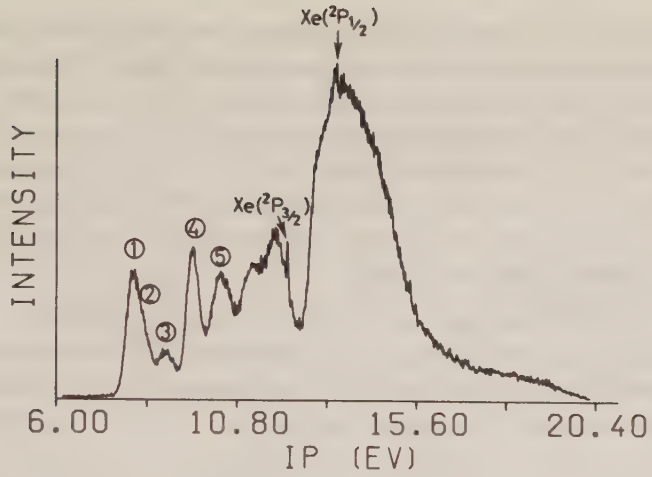


Abb. 42: PE-Spektrum von Tetramethyldiphosphin bei Raumtemperatur

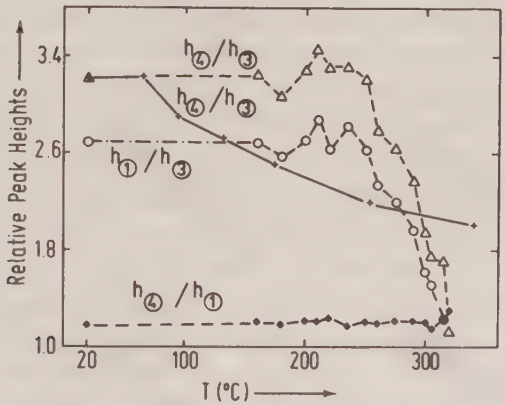


Abb. 43: Relative Bandenhöhen in den PE-Spektren von Tetramethyldiphosphin. Die unterbrochenen Linien geben die relativen Bandenhöhen bei Raumtemperatur wieder, nachdem Tetramethyldiphosphin auf die Pyrolysetemperatur T erhitzt worden war. Die durchgezogene Linie gibt die relative Bandenhöhen der PE-Spektren bei variabler Probentemperatur wieder.

Zum Vergleich sind auch die relativen Bandenhöhen h_4/h_3 bei verschiedenen Probentemperaturen mit eingezeichnet. Diese Ergebnisse zeigen, daß sich TMDP bei Temperaturen unter 260 °C thermisch nicht zersetzt. Das bedeutet, daß die Änderungen von h_4/h_3 in den PE-Spektren bei variabler Probentemperatur bis 260 °C nicht durch Zersetzung, sondern durch andere Veränderungen im TMDP-Molekül verursacht werden. Diese molekularen Veränderungen werden im folgenden als Rotationsisomerie interpretiert.

Abb. 44 zeigt die PE-Spektren von TMDP bei sechs verschiedenen Probentemperaturen unter 260 °C. Die auffallendsten Veränderungen, die bei Temperaturerhöhung auftreten, sind die Bandenverbreiterung von Bande 1 und eine Intensitätszunahme von Bande 3 relativ zu den Banden 1 und 4.

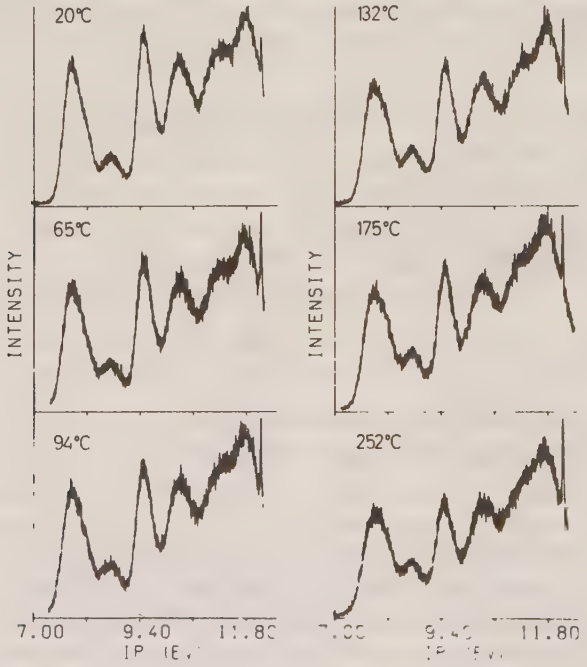
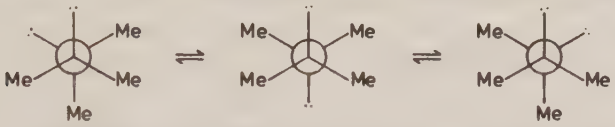


Abb. 44: PE-Spektren von Tetramethyldiphosphin bei verschiedenen Probentemperaturen

In beiden pe-spektroskopischen Untersuchungen des TMDP [140),50)] werden die Banden 1 und 4 der Elektronenpaar-Ionisation des trans-Konformeren zugeordnet (n_- bzw. n_+). Dagegen ist die Zuordnung der entsprechenden Elektronenpaar-Ionisation des gauche-Konformeren widersprüchlich.



gauche trans gauche

Dewar et al. [140)] ordnen sowohl die n_-- als auch die n_+-Ionisation des gauche-Konformeren der Bande 3 zu. Turner et al. [50)] ordnen die n_--Ionisation der Bande 3 und die n_+-Ionisation der Bande 4 zu. Wenn die trans-Form stabiler ist als die gauche-Form, dann sollten die Intensitäten der Banden, die der gauche-Form zugeordnet werden, bei Temperaturerhöhung zunehmen und diejenigen der trans-Form abnehmen. Die gemessenen PE-Spektren bei verschiedenen Probentemperaturen (Abb. 44) bestätigen nicht die Ergebnisse von Turner et al. [50)]. Wahrscheinlich ist das von Turner et al. gemessene PE-Spektrum bei 290 °C bereits durch thermische Zersetzung des TMDP verfälscht.

Die beachtliche Verbreiterung der Bande 1 (nicht der Bande 4) macht eine weitere Möglichkeit der Bandenzuordnung wahrscheinlich. Bande 3 wird der n_+-Ionisation des gauche-Konformeren zugeordnet, während die entsprechende n_--Ionisation der höherenergetischen Flanke (bezogen auf IP) von Bande 1 zugeordnet wird. Diese Zuordnung ist analog der Zuordnung von Nelsen et al. [147)] bei 1.2-N.N-Dimethylhexahydropyridazin. Leider kann allein auf Grund der durch die Temperaturerhöhung bedingten spektralen Veränderungen nicht entschieden werden, ob unter Bande 1 zwei Ionisationen erfolgen und unter Bande 3 nur eine oder umgekehrt [140)]. Zur Klärung dieser Frage wurden winkelabhängige PE-Spektren von TMDP gemessen und die PE-Spektren bei variabler Probentemperatur mit der Bandenanpassungsmethode untersucht.

Ergebnisse der winkelabhängigen PE-Spektren

Bei der Technik der winkelabhängigen PE-Spektroskopie wird die Intensität I des PE-Spektrums als Funktion des Winkels θ zwischen dem Photonenstrahl und der Richtung der emittierten Elektronen gemessen. Jede Ionisation hat eine charakteristische Winkelverteilung, die durch den Asymmetrieparameter ß beschrieben wird [2d]:

$$I(\theta) \sim 1 + (\tfrac{3}{2} \sin^2\theta - 1) \tfrac{\beta}{2} \qquad (66)$$

Indem ß über den Bereich des gesamten Spektrums ermittelt wird, können die verschiedenen PE-Banden unterschieden werden [2d].

Wegen erheblicher experimenteller Beschränkungen (Empfindlichkeit des ADES 400-Spektrometers, geringe Intensität der Elektronenpaar-Ionisation von TMDP, Kontaminationsprobleme) konnten die PE-Spektren von TMDP nur bei zwei verschiedenen Winkeln θ (90° und 150°) gemessen werden. Die Spektren sind stark verrauscht und wurden vor der Auswertung mit 23-Punkte-Polynomen [109] geglättet. Die ß-Kurve ist ebenfalls stark verrauscht, zeigt aber durchaus signifikante Änderungen. Die ß-Kurve ist in Abb. 45 über dem 90°-Spektrum gezeichnet.

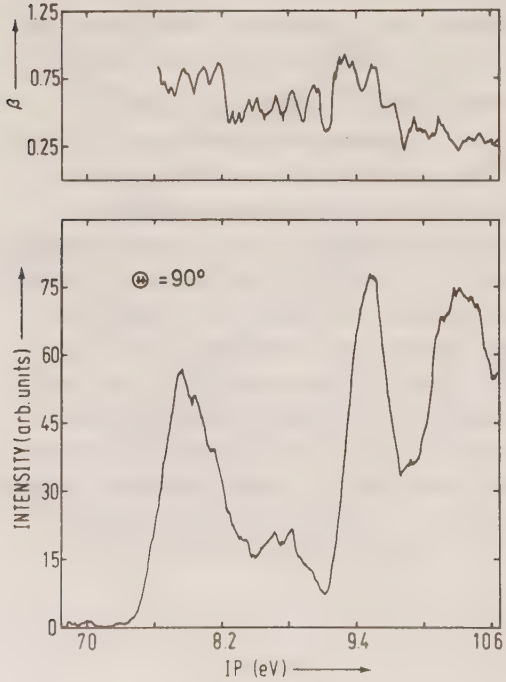


Abb. 45: PE-Spektrum von Tetramethyldiphosphin bei θ = 90°. Die obere Kurve zeigt den Asymmetrieparameter ß als Funktion des Ionisierungspotentials.

Der größte Teil von Bande 1 wird ebenso wie die Bande 4 durch einen ß-Wert von ca. 0.7 charakterisiert. Das bedeutet, daß die n_-- und die n_+-Ionisation der trans-Form die gleiche Winkelverteilung haben. Für die Bande 3 wird ein etwas niedrigerer ß-Wert von ca. 0.5 gemessen. Dieser Bereich mit $ß \approx 0.5$ reicht bis unter die Flanke von Bande 1 (vgl. Abb. 45). Dieser Befund macht die Zuordnung der n_--Ionisation der gauche-Form zur Flanke von Bande 1 und der n_+-Ionisation der gauche-Form zur Bande 3 wahrscheinlich. Dieses Ergebnis wird auch von dem Ableitungsspektrum (Abschnitt 3.5, Abb. 28b) und von der Bandenanpassungsmethode bestätigt. Die 2. Ableitung des PE-Spektrums von TMDP (Abb. 28b) zeigt bei ca. 8.2 eV eine Bande an.

Ergebnisse der Bandenanpassungsmethode

Die PE-Spektren bei verschiedenen Probentemperaturen wurden im Bereich 7.0 bis 12.5 eV mit 7 symmetrischen Gaußfunktionen angepaßt (Abb. 46).

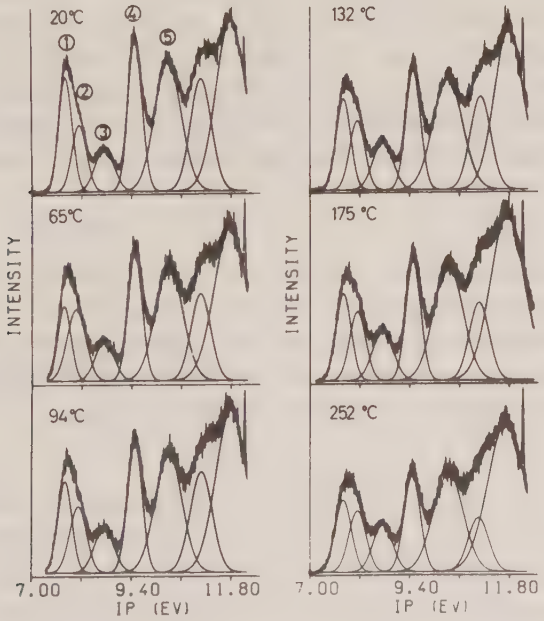


Abb. 46: Ergebnis der Bandenanpassung der PE-Spektren von Tetramethyldiphosphin bei verschiedenen Probentemperaturen (7 symmetrische Gaußfunktionen)

Die angepaßten Spektren erfüllen das 0.2 %-Konvergenzkriterium. Der Untergrund wurde durch eine Basislinie simuliert, deren Höhe durch die Zählraten vor der 1. Bande gegeben ist. Der Basislinienparameter wurde nicht optimiert.

Als Startparametersatz wurden 2 Modelle getestet:
Modell (1): unter die Einhüllende von Bande 3 werden zwei Gaußbanden gelegt; dieses Modell entspricht der Bandenzuordnung von Dewar et al.[140].
Modell (2): unter die Einhüllende von Bande 1 werden zwei Gaußbanden gelegt.
Die übrigen fünf Gaußbanden werden entsprechend unter die anderen PE-Banden des PE-Spektrums von TMDP gelegt.

Unabhängig von den beiden unterschiedlichen Startparametersätzen zeigte sich in allen Fällen und bei allen Temperaturen, daß zur optimalen Spektrensimulation zwei Gaußbanden unter der Einhüllenden von Bande 1 angepaßt werden (Abb. 46).

Die optimierten Ionisierungspotentiale (in eV) mit dem Startparametersatz nach Modell (1) sind (in Klammern die Standardfehler): 7.81 (± 0.02), 8.14 (± 0.03), 8.76 (± 0.01), 9.49 (± 0.01), 10.31 (± 0.03). Diese Werte stimmen gut mit den optimierten IPs überein, die als Start-IPs die Daten des Ableitungsspektrums verwenden (Modell (2)): 7.80 (± 0.02), 8.13 (± 0.03), 8.75 (± 0.01), 9.48 (± 0.01), 10.31 (± 0.02).

Auf Grund dieser Ergebnisse und der Ergebnisse der winkelabhängigen PE-Spektren ist es wahrscheinlich, daß die Einhüllende von Bande 1 aus zwei sich überlappenden Banden besteht. Diese Banden werden mit 1 und 2 gekennzeichnet. Die Zuordnung der ersten fünf Banden des PE-Spektrums von TMDP ist dann wie folgt:

Bande	1	2	3	4	5
IP (eV)	7.80	8.13	8.75	9.48	10.31
MO	$n_{-,trans}$	$n_{-,gauche}$	$n_{+,gauche}$	$n_{+,trans}$	σ_{PP}

Quantitative Analyse der relativen Bandenintensitäten

Die Intensität einer PE-Bande ist unter Berücksichtigung der Winkelverteilung gegeben durch [3]:

$$I = I^{*} \perp n \; \frac{\sigma_T}{4\pi} \left(1 + \left(\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1\right)\frac{\beta}{2}\right) \qquad (67)$$

σ_T ist der totale Photoionisierungsquerschnitt, während in Gleichung (3) der differentielle Photoionisierungsquerschnitt bei $\theta = 90^{\circ}$ berücksichtigt wird (Meßanordnung des PS 16/18-Spektrometers).

Mit Gleichung (67) gilt für das Intensitätsverhältnis I_4/I_3 der Banden 4 und 3 bei $\theta = 90^{\circ}$:

$$\frac{I_4}{I_3} = \frac{n_{trans}}{n_{gauche}} \; \frac{\sigma_{n_+,trans}}{\sigma_{n_+,gauche}} \; \frac{1 + \frac{\beta_{n_+,trans}}{4}}{1 + \frac{\beta_{n_+,gauche}}{4}} \qquad (68)$$

Die Gleichgewichtskonstante K des Gleichgewichts gauche $\rightleftharpoons$ trans ist durch Gleichung (4) gegeben. Nach Einsetzen von Gleichung (4) in Gleichung (68) und Logarithmieren erhält man schließlich

$$\ln\left(\frac{I_4}{I_3}\,\frac{Q_{gauche}}{Q_{trans}}\right) = -\frac{\Delta E_o}{R\,T} + \ln A \qquad (69)$$

mit

$$A = \frac{\sigma_{n_+,trans}}{\sigma_{n_+,gauche}} \; \frac{g_{trans}}{g_{gauche}} \; \frac{1 + \frac{\beta_{n_+,trans}}{4}}{1 + \frac{\beta_{n_+,gauche}}{4}} \qquad (70)$$

Die Asymmetrieparameter β_{n_+} der trans- und der gauche-Form sind bekannt, das Verhältnis $(1 + \beta_{n_+,trans}/4)/(1 + \beta_{n_+,gauche}/4)$ beträgt 0.96. g_{trans}/g_{gauche} ist 1/2. Die relativen Intensitäten I_4/I_3 wurden aus den Flächen der entsprechenden Gaußbanden ermittelt und sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Das Verhältnis der inneren Zustandssummen Q_{gauche}/Q_{trans} wurde mit Methoden der statistischen Thermodynamik und mit Moleküldaten aus der Literatur berechnet (Schwingungsfrequenzen aus Lit. Zit. 137) und 138);

geometrische Daten aus Lit. Zit. 139)). Für die gauche-Konformation wurde ein Diederwinkel zwischen den beiden Phosphor-Elektronenpaaren von 60° verwendet. Die berechneten Werte für Q_{gauche}/Q_{trans} sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

T (°C)	20	65	94	132	175	252
I_4/I_3	2.4	2.2	2.3	1.9	1.8	1.6
±	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$\frac{Q_{gauche}}{Q_{trans}}$	1.14	1.17	1.18	1.18	1.20	1.22

Tabelle 8: Relative Intensitäten I_4/I_3 für Tetramethyldiphosphin bei verschiedenen Probentemperaturen

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden $\ln(\frac{I_4}{I_3}\frac{Q_g}{Q_{tr}})$ als Funktion von 1/T (Abb. 47) wird ΔE_o = - 0.5 ± 0.1 kcal/mol und $\sigma_{n_+,tr} / \sigma_{n_+,g}$ = 2.5 ± 0.4 berechnet. Die trans-Form ist ca. 0.5 kcal/mol stabiler als die gauche-Form. Das ermittelte Verhältnis der Photoionisierungsquerschnitte ist unrealistisch hoch und zeigt, daß die lineare Extrapolation nach unendlich hoher Temperatur nicht erlaubt ist.

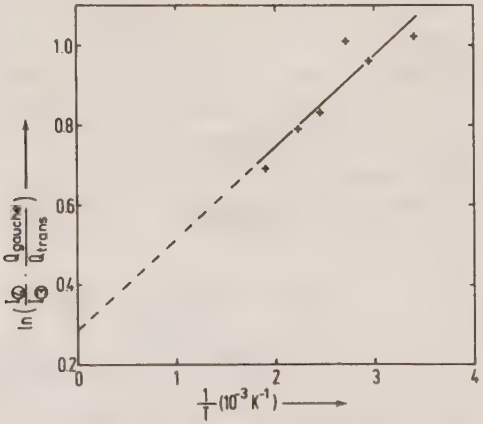


Abb. 47: $\ln(\frac{I_4}{I_3}\frac{Q_{gauche}}{Q_{trans}})$ als Funktion von 1/T für Tetramethyldiphosphin

Der richtige Wert für $\sigma_{n_+,tr} / \sigma_{n_+,g}$ von 1.2 ± 0.2 kann aus der Geraden I_3 als Funktion von I_4 erhalten werden (Abb. 48):

$$I_3 = \text{const} - \frac{\sigma_{n_+,gauche}}{\sigma_{n_+,trans}} \frac{1 + \frac{\beta_{n_+,gauche}}{4}}{1 + \frac{\beta_{n_+,trans}}{4}} I_4 \qquad (71)$$

Gleichung (71) folgt aus der Tatsache, daß bei jeder Probentemperatur die Gesamtteilchenzahldichte gleich der Summe von n_{gauche} und n_{trans} ist. Die Gesamtteilchenzahldichte und die Intensität des eingestrahlten Lichts wurden während der Messungen konstant gehalten.

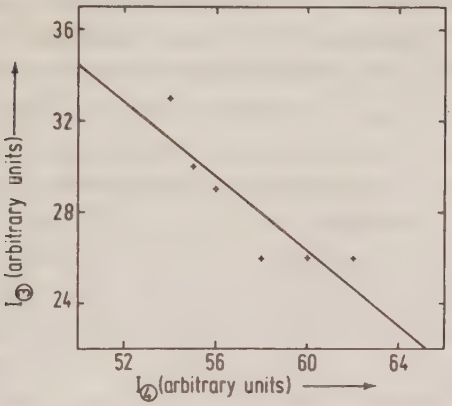
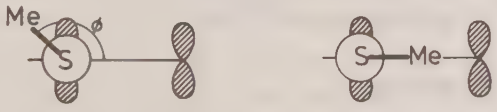


Abb. 48: I_3 als Funktion von I_4 im Temperaturbereich 20° bis 252 °C für Tetramethyldiphosphin

4.2.2 Vinylmethylsulfid, $CH_3SCH=CH_2$

Die Rotationsisomerie beim Vinylmethylsulfid (VMS) wurde bereits mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie [148], Elektronenbeugung [149],[151] IR-Spektroskopie [152] und Photoelektronenspektroskopie [153] untersucht. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden sind widersprüchlich.



gauche cis

Mikrowellenspektrum von VMS

Die meisten der intensiven Linien im Mikrowellenspektrum von VMS werden der planaren cis-Konformation zugeordnet [148]. Die Autoren halten es für wahrscheinlich, daß neben der cis-Form noch eine andere Form in wesentlich geringerer Konzentration vorliegt. Die Konformation dieser zweiten Form wird nicht näher spezifiziert. Die Meßtemperatur wird nicht angegeben [148].

Elektronenbeugungsmessungen an VMS

Die Elektronenbeugungsdaten von Samdal et al. [149),150)] wurden bei 190 - 200 °C erhalten. Demnach liegt bei ca. 200 °C ein Konformerengleichgewicht mit 33 % [149)] bzw. 38 % [150)] cis-Form und 67 % bzw. 62 % gauche-Form vor. Dieses Populationsverhältnis impliziert Energieentartung zwischen den beiden Konformeren. Der CCSC-Torsionswinkel ϕ wird mit 107° [149)] bzw. 116° [150)] angegeben (die cis-Form hat einen CCSC-Winkel von 0°).

Derissen et al. [151)] finden bei 40 °C zwischen 79 und 89 % des cis-Konformeren und geben als CCSC-Torsionswinkel 10 bis 25° für die cis-Konformation und 94 bis 108° für die gauche-Konformation an. Aus diesem Populationsverhältnis bei 40 °C folgt, daß das cis-Konformere ca. 1.5 kcal/mol stabiler ist als das gauche-Konformere.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an VMS

Die schwingungsspektroskopischen Daten von VMS werden auf Grund eines Konformerengleichgewichts zwischen zwei planaren Konformeren (cis und trans) interpretiert [152)]. Aus temperaturabhängigen IR-Spektren zwischen 30 und 125 °C wird eine Energiedifferenz ΔE_o von ca. 1.4 kcal/mol abgeschätzt, wobei die cis-Form stabiler ist als die trans-Form.

PE-spektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur

Das PE-Spektrum von VMS bei Raumtemperatur wird auf Grund einer planaren Konformation interpretiert [153)].

Quantenchemische Berechnungen

Nach CNDO/2-Rechnungen für VMS mit der experimentellen Geometrie nach Samdal et al. [149)] und bei verschiedenen CCSC-Torsionswinkeln ϕ ist die planare cis-Konformation (ϕ = 0°) ca. 0.75 kcal/mol sta-

biler als die nicht-planare gauche-Konformation (ϕ = 150°).

Eine ab-initio-Rechnung mit 44-31G-Basissatz ergibt die cis-Konformation um 0.7 kcal/mol stabiler als die gauche-Konformation (ϕ=130°) [154]. Kao erklärt die Stabilität der cis-Konformation auf Grund von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen [154].

PE-Spektrum von VMS bei variabler Probentemperatur [53]

Die temperaturabhängigen PE-Spektren von VMS wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zweimal untersucht. Bei der ersten Untersuchung[53] stand noch kein digitales Datenerfassungsgerät zur Verfügung. Die PE-Spektren wurden zwischen 28° und 594 °C mit der normalen Spektrometerelektronik des PS 16/18-Spektrometers registriert und im Bereich 9.5 bis 13.0 eV von Hand in 0.1-eV-Intervallen digitalisiert und mit dem Programm FAUSGL (vgl. Abschnitt 3.3) ausgewertet.

Pyrolyseversuche mit der in der Einleitung von Abschnitt 4 beschriebenen Meßanordnung ergaben keinen Hinweis auf eine thermische Zersetzung von VMS unterhalb 600 °C.

In einer zweiten Untersuchung x) wurden die PE-Spektren von VMS bei acht verschiedenen Probentemperaturen (35°, 82°, 134°, 176°, 278°, 358°, 412°, 498 °C) mit dem Datenerfassungsgerät digitalisiert und mit dem Programm von Pitha und Jones (vgl. Abschnitt 3) ausgewertet. Die verbesserten Meß- und Auswertemethoden haben eine Korrektur des numerischen Werts für die Energiedifferenz zwischen den stabilen Konformeren notwendig gemacht. Im folgenden werden nur die Ergebnisse der zweiten, verbesserten Untersuchung vorgestellt und diskutiert.

Jedes Spektrum (1024 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 8 ms pro Kanal pro scan über 128 scans summiert. Die Spektren wurden mit einem Acetylen/Stickstoff-Gemisch geeicht. Als Photonenquelle wurde die He I/He II-Lampe der Fa. Helectros verwendet. Die Auflösung des Spektrometers wurde an Hand der Halbwertsbreite der $\sum_g^1$-Bande des N_2-Moleküls überprüft. Die Halbwertsbreite dieser Bande betrug bei allen Probentemperaturen ca. 40 meV (He I).

Das He-II-Spektrum von VMS (1024 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 8 ms pro Kanal pro scan über 384 scans summiert.

---

x) Ich danke Herrn Dipl.-Chem. R. Schulz für die Synthese von Vinylmethylsulfid.

Abb. 49 zeigt die berechneten niedrigsten Ionisierungspotentiale von VMS als Funktion des Torsionswinkels ϕ. Die Ionenzustände wurden auf der Grundlage von Koopmans Theorem [155] und der CNDO/S-Methode [156] (spd-Basis, PSS1-Parametrisierung) berechnet. Eine CI-Rechnung [157), 158] zeigte, daß im vorliegenden Fall Koopmans Theorem gültig ist. Die Sequenz der entsprechenden Ionenzustände ist unabhängig vom Winkel ϕ. Ihre Reihenfolge bei steigender Energie ist n_π, $\pi_{C=C}$, n_σ, σ_{cs}. Die Bezeichnung der Ionenzustände entspricht den ionisierten Molekülorbitalen. n_π und n_σ sind die Schwefel-Elektronenpaar-Orbitale, die senkrecht zur bzw. in der CSC-Ebene liegen. σ_{cs} entspricht dem bindenden S-CH_3-Orbital und $\pi_{C=C}$ dem Äthylen-π-Orbital. Die Änderungen der Orbitalenergien werden nach dem konjugativen n/π-Wechselwirkungsmodell interpretiert (vgl. Korrelationsdiagramm, Abb. 50).

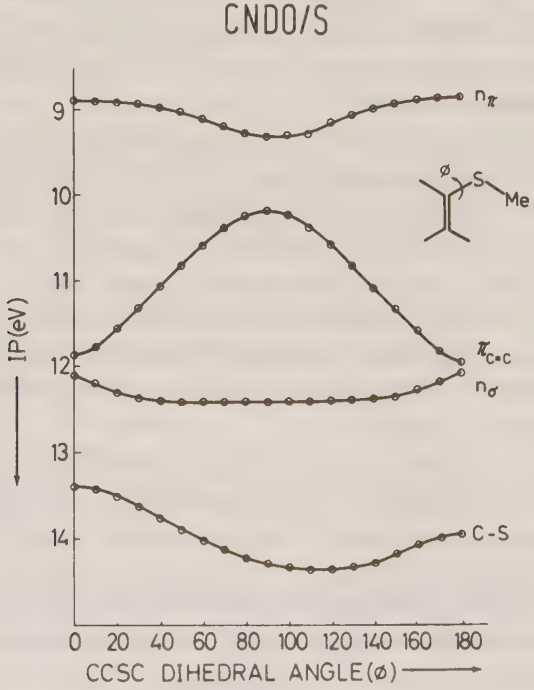


Abb. 49: Berechnete Koopmans-Ionisierungspotentiale für die vier niedrigsten Ionisationen von Vinylmethylsulfid als Funktion des Torsionswinkels ϕ (CNDO/S). Die Ionenzustände werden nach den entsprechenden Orbitalen benannt.

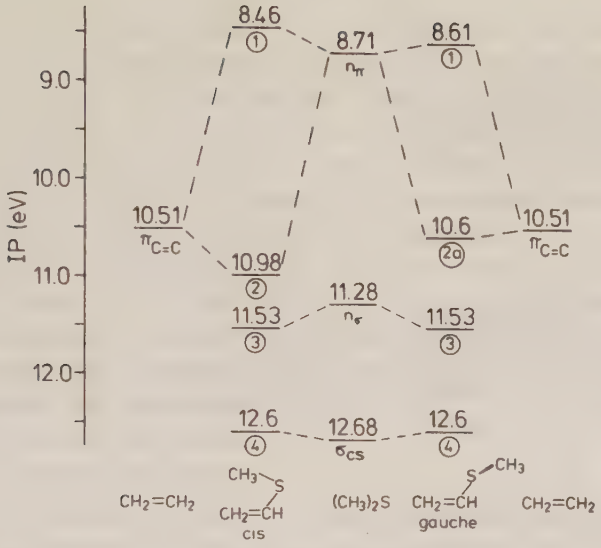


Abb. 50: Korrelationsdiagramm der experimentellen Ionisierungspotentiale für Vinylmethylsulfid;
IP für $CH_2=CH_2$: Lit. Zit. 2a); IPs für Me_2S: Lit.Zit. 159)

In der planaren cis-Konformation ($\phi=0^\circ$) ist die n/π -Wechselwirkung am stärksten, d.h. der n_π -Zustand wird energetisch destabilisiert und der $\pi_{C=C}$-Zustand wird stabilisiert. Bei $\phi=90^\circ$ ist keine n/π -Wechselwirkung möglich und damit keine Änderung der Energie des $\pi_{C=C}$-Zustands zu erwarten. Die $\pi_{C=C}$-Ionisation stellt somit einen empfindlichen Nachweis für die Rotationsisomerie im Vinylmethylsulfid dar.

Abb. 51 zeigt die PE-Spektren von VMS bei vier verschiedenen Probentemperaturen. Die auffallendste Veränderung in den Spektren ist die bei Temperaturerhöhung intensiver werdende Schulter im Bereich der $\pi_{C=C}$-Ionisation (Bande 2a). VMS wird bis ca. 600 °C thermisch nicht zersetzt, so daß Bande 2a nicht durch Ionisation von Zersetzungsprodukten verursacht sein kann. Schwingungsverbreiterung von Bande 2 bzw. "hot bands" können ebenfalls nicht für die Bande 2a verantwortlich sein. Um einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der Schwingungsverbreiterung zu erhalten, wurde die Halbwertsbreite der π -Bande von Äthylen bei verschiedenen Probentemperaturen untersucht [53]. Die Halbwertsbreite vergrößert sich von 0.32 eV bei Raumtemperatur auf 0.48 eV bei 550 °C. Diese Änderung ist wesentlich

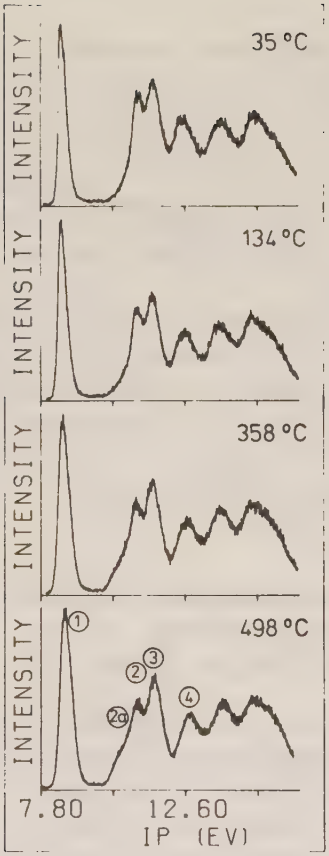


Abb. 51: PE-Spektren von Vinylmethylsulfid bei vier verschiedenen Probentemperaturen

kleiner als die Änderung der Halbwertsbreite der Bande 2 im Zusammenhang mit der Schulter 2a. Außerdem treten im Äthylenspektrum bei hohen Temperaturen keine "hot bands" auf. Bande 2a wird deshalb der $\pi_{C=C}$-Ionisation des gauche-Konformeren zugeordnet.

Das IP der Bande 2a ist 10.6 ± 0.1 (Ergebnis der Bandenanpassung, s.u.). In der gauche-Konformation ist der Torsionswinkel ϕ nicht exakt 90°, sondern etwas größer oder kleiner, da eine schwache n/π -Wechselwirkung möglich ist. Eine genauere Festlegung des Torsionswinkels für die gauche-Konformation an Hand der IPs ist nicht möglich.

Die temperaturabhängige IP-Verschiebung und Verbreiterung der Bande 1 sind ebenfalls auf Grund des Konformerengleichgewichts zwischen dem stabileren cis- und dem weniger stabilen gauche-Konformeren zu erklären. Bande 1 wird der Ionisation des konjugativ desta-

bilisierten n_{π}-Schwefel-Elektronenpaars zugeordnet. Die Destabilisierung ist in der planaren cis-Konformation stärker als in der nicht-planaren gauche-Konformation (vgl. Abb. 50). Die Ionisierungspotentiale unterscheiden sich nicht stark voneinander. Je mehr das gauche-Konformere populiert ist, umso breiter wird die Einhüllende der Bande 1 und umso mehr nähert sich das Ionisierungspotential der Bande 1 dem IP der n_S-Ionisation von Dimethylsulfid (8.71 eV [159]). Im Korrelationsdiagramm der Abb. 50 sind deshalb bei der cis-Form die Ionisierungspotentiale bei 35 °C und bei der gauche-Form die Ionisierungspotentiale bei 498 °C angegeben. Das IP der n_{σ}-Ionisation (Bande 3) zeigt erwartungsgemäß keine temperaturabhängige Verschiebung.

He II-PE-Spektrum von VMS

Bei Elektronenpaar-Ionisationen werden die im Rahmen der LCAO-MO-Methode berechneten Photoionisierungsquerschnitte [160] stark durch die Einzentrenanteile der entsprechenden Basis-Atomorbitale (AO) beeinflußt [161]. Der Einzentrenanteil eines Basis-AO ist proportional der Elektronenpopulation im ionisierten Molekülorbital (MO) und dem Quadrat des Übergangsmoments [161]. Bei Schwefel-Elektronenpaar-Ionisationen ist die beobachtete Intensitätsänderung der entsprechenden Banden im He I- und He II-PE-Spektrum durch das energieabhängige Übergangsmoment M des Schwefel-3p-AO bedingt. Bei einem typischen Ionisierungspotential von 10 eV ist das Verhältnis der Übergangsmomente M(HeII)/M(HeI) 0.75 für das S-3p-AO und 0.97 für das C-2p-AO [161]. Infolge der unterschiedlichen Energieabhängigkeit der Übergangsmomente nimmt die Bandenintensität einer S-Elektronenpaar-Ionisation beim Übergang von He I- zu He II-Licht relativ zu der Bandenintensität einer reinen π-Ionisation mit C-2p-AO ab [161]. Abb. 52 zeigt das He I- und das He II-PE-Spektrum von VMS bei 412° bzw. bei 416 °C. Die beobachteten Intensitätsänderungen bestätigen die Zuordnung der Bande 1 zur n_{π}- und der Bande 3 zur n_{σ}-Ionisation.

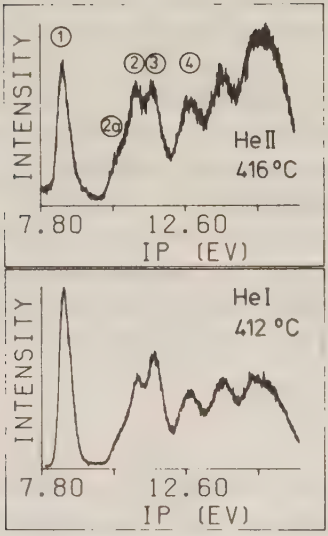


Abb. 52: He I- und He II-PE-Spektrum von Vinylmethylsulfid bei 412 °C bzw. bei 416 °C

Quantitative Analyse der relativen Bandenintensitäten

Die PE-Spektren bei verschiedenen Probentemperaturen wurden im IP-Bereich 7.8 bis 16.0 eV mit 8 symmetrischen Gaußfunktionen angepaßt (Abb. 53). Wegen der starken Überlappung der Banden 2a und 2 wurde das Iterationsverfahren abgebrochen, wenn das 5 %-Konvergenzkriterium unterschritten wurde (vgl. Abschnitt 3.3). Der Untergrund wurde durch eine Basislinie simuliert, deren Höhe durch die Zählraten vor der Bande 2a gegeben ist. Der Basislinienparameter wurde nicht optimiert.

Das Intensitätsverhältnis I_2/I_{2a} repräsentiert unmittelbar die Gleichgewichtskonstante K des Konformerengleichgewichts gauche $\rightleftharpoons$ cis bei einer gegebenen Probentemperatur:

$$\frac{I_2}{I_{2a}} = \frac{n_{cis}}{n_{gauche}} \frac{\sigma_{\pi,cis}}{\sigma_{\pi,gauche}} \qquad (72)$$

Für VMS gibt es keine vollständige Normalkoordinatenanalyse für beide Konformeren. Eine Berechnung des Verhältnisses der inneren Zustandssummen Q_{cis}/Q_{gauche} ist deshalb nicht möglich. Dieses Verhältnis wird - wie bei Tetramethyldiphosphin - nicht stark von 1

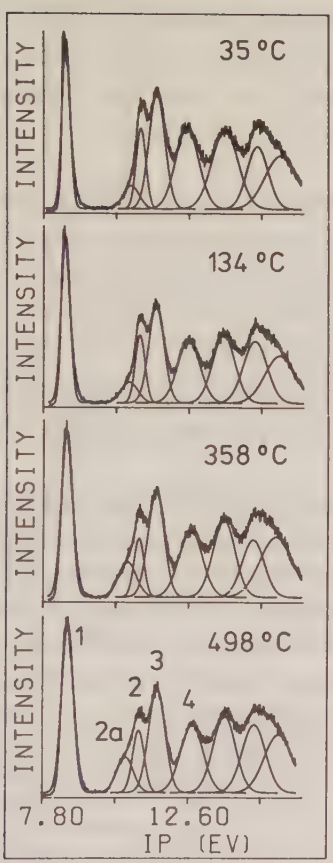


Abb. 53: Ergebnis der Bandenanpassung der PE-Spektren von Vinylmethylsulfid bei verschiedenen Probentemperaturen (8 symmetrische Gaußfunktionen)

abweichen. Die aus drei Messungen gemittelten Intensitätsverhältnisse I_2/I_{2a} sind für die verschiedenen Probentemperaturen in Tab. 9 zusammengefaßt. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden

$$\ln \frac{I_2}{I_{2a}} = - \frac{\Delta E_o}{R\,T} + \ln A \qquad (73)$$

mit

$$A = \frac{g_{cis}}{g_{gauche}} \frac{\sigma_{\pi,cis}}{\sigma_{\pi,gauche}} \qquad (74)$$

(vgl. Abb. 54) wird $\Delta E_o = -0.8 \pm 0.1$ kcal/mol und $\sigma_{\pi,cis}/\sigma_{\pi,gauche} = 1.2$ berechnet. Das cis-Konformere ist ca. 0.8 kcal/mol stabiler als

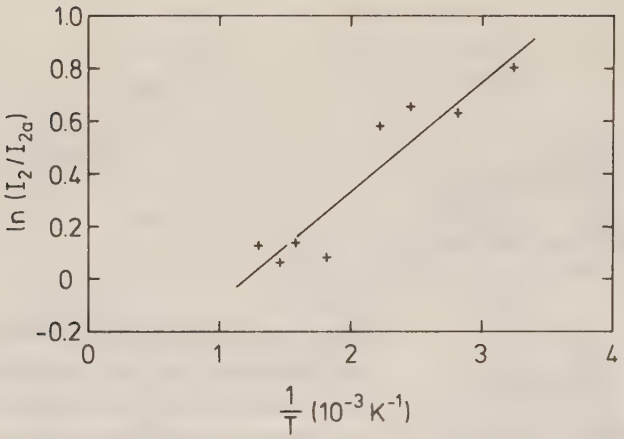


Abb. 54: $\ln(I_2/I_{2a})$ als Funktion von 1/T für Vinylmethylsulfid

das gauche-Konformere. Dieses Ergebnis ist wesentlich gegenüber der ersten Untersuchung [53] (-2.3 ± 0.2 kcal/mol) verbessert und stimmt nun gut mit quantenchemisch berechneten Werten überein [149], [154]. Die Verbesserung ist auf die verbesserte Spektrenregistrierung und auf die verbesserte Auswertungsmethode zurückzuführen.

T (°C)	35	82	134	176	278	358	412	498
I_2/I_{2a}	2.23	1.88	1.93	1.80	1.09	1.15	1.07	1.14
±	0.03	0.10	0.04	0.03	0.15	0.16	0.12	0.06

Tabelle 9: Relative Intensitäten I_2/I_{2a} für Vinylmethylsulfid bei verschiedenen Probentemperaturen

4.2.3 Anisol, $C_6H_5OCH_3$

Die in der Literatur publizierten Untersuchungsergebnisse zur Konformation von Anisol sind widersprüchlich. Die meisten Autoren argumentieren für nur eine, planare Konformation [162)-164),167)-173)], andere für eine nicht-planare gauche-Konformation [165),166)]. In den bisher publizierten Arbeiten gibt es keinen Hinweis auf ein Konformerengleichgewicht zwischen einem planaren und einem nicht-planaren Konformeren.

PE-spektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur

Das PE-Spektrum von Anisol bei Raumtemperatur wird auf Grund einer planaren Konformation interpretiert [167)-173)]. Das Spektrum bietet keinerlei Hinweise auf ein Konformerengleichgewicht.

Quantenchemische Berechnungen

Nach einer ab-initio-Rechnung mit STO-3G-Basissatz und mit Variation des COC-Bindungswinkels ist die stabilste Konformation planar, die orthogonale Konformation ist um 0.06 kcal/mol energiereicher[174)]. Es gibt keinen Hinweis für eine stabile orthogonale Konformation[174)].

Berechnungen des Anisols mit der Westheimer-Methode [175)] zeigen, daß die OMe-Gruppe fast frei rotiert [176)].

PE-Spektrum von Anisol bei variabler Probentemperatur

Pyrolyseversuche mit der in der Einleitung von Abschnitt 4 beschriebenen Meßanordnung zeigten, daß Anisol bei Temperaturen über 510 °C thermisch zersetzt wird. Das PE-Spektrum von Anisol wurde deshalb nur bis 482 °C gemessen. Jedes Spektrum (1024 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 8 ms pro Kanal pro scan über 128 scans summiert. Die Spektren wurden mit einem Argon/Acetylen-Gemisch geeicht. Die Auflösung $E/\Delta E$ des Spektrometers wurde bei allen Probentemperaturen überprüft und betrug ca. 110.

Das PE-Spektrum bei 37 °C (Abb. 55) stimmt mit den publizierten Spektren überein [167)-173)]. In der planaren Konformation (Torsionswinkel CCOC ϕ=0°) ist die konjugative n/π -Wechselwirkung zwischen dem n_π-MO des Sauerstoffs (IP=10.04eV[159)], Me_2O) und dem Benzol-e_{1g}-MO (IP=9.25 eV [2a)]) am stärksten. Die Banden 1 und 5 werden den Ionisationen der konjugativ destabilisierten bzw. stabilisierten $\pi(b_1)$-MOs des planaren Konformeren zugeordnet (vgl. Korrelationsdiagramm der IPs in Abb. 56). Bande 3 wird der Ionisation des $\pi(a_2)$-MOs zugeordnet.

In der orthogonalen Konformation (Torsionswinkel ϕ=90°) ist keine n/π -Wechselwirkung möglich, d.h. das Sauerstoff-n_π -MO wird nicht stabilisiert. In dieser Konformation sollte die Ionisation des Sauerstoff-Elektronenpaares bei ca. 10.0 eV erfolgen. Im 2.6-Dimethylanisol wird die entsprechende Ionisation bei 9.98 eV [170)] gemessen.

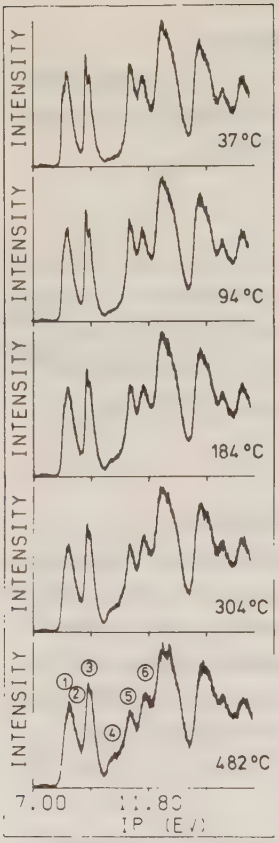


Abb. 55: PE-Spektren von Anisol bei verschiedenen Probentemperaturen

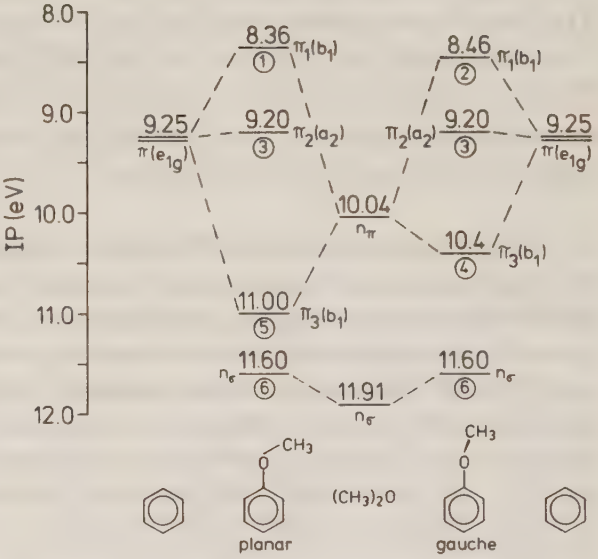


Abb. 56: Korrelationsdiagramm der experimentellen Ionisierungspotentiale für Anisol; IP für Benzol: Lit.Zit. 2a); IPs für Dimethyläther: Lit. Zit. 159)

Die PE-Spektren von Anisol bei fünf verschiedenen Probentemperaturen zeigt Abb. 55. Die auffallendsten Änderungen in den Spektren sind die bei Temperaturerhöhung intensiver werdende Bande 4, die Abnahme der Intensitäten der Banden 1 und 5 sowie die Verbreiterung der Bande 1. Diese Veränderungen sind nicht auf thermische Zersetzung zurückzuführen und werden im folgenden auf Grund eines Konformerengleichgewichts erklärt.

Das IP der Bande 4 beträgt ca. 10.4 eV (Ergebnis der Bandenanpassung, s.u.). Diese Bande liegt im Bereich der Sauerstoff-Elektronenpaar-Ionisation. Die temperaturabhängigen Änderungen der Intensität dieser Bande stützen eine Zuordnung zum nicht-planaren Konformeren. Das IP dieser Bande ist ca. 0.4 eV größer als für eine orthogonale Konformation dieses Konformeren zu erwarten wäre. Von daher ist eine gauche-Konformation für das nicht-planare Konformere mit einem Torsionswinkel ϕ kleiner als 90° wahrscheinlich. In der gauche-Konformation ist eine schwache n/π -Wechselwirkung möglich, die das Sauerstoff-Elektronenpaar um ca. 0.4 eV stabilisiert. Die Verbreiterung der Bande 1 ist dann auf die Ionisation des entsprechenden $\pi_1(b_1)$-MOs des gauche-Konformeren zurückzuführen (Bande 2). Diese Ionisation führt zu einer temperaturabhängigen Verschiebung des IPs der Bande 1. Im Korrelationsdiagramm (Abb. 56) sind deshalb bei der planaren Form die IPs bei 37 °C und bei der gauche-Form die IPs bei 482 °C angegeben.

Quantitative Analyse der relativen Bandenintensitäten

Die PE-Spektren bei 184°, 304° und 482 °C wurden im IP-Bereich 7.6 bis 12.5 eV mit 8 symmetrischen Gaußfunktionen angepaßt (Abb. 57). Bande 3 wurde dabei durch 2 Funktionen angepaßt, um die Schwingungsfeinstruktur zu simulieren. Der Untergrund wurde durch eine leicht ansteigende Gerade simuliert, deren Parameter aus den Zählraten bei 7.6 eV und bei 10.0 eV berechnet wurden. Diese Parameter wurden nicht optimiert.

Die angepaßten PE-Spektren erfüllen das 0.2 %-Konvergenzkriterium. Das Intensitätsverhältnis I_5/I_4 repräsentiert unmittelbar die Gleichgewichtskonstante des Konformerengleichgewichts gauche$\rightleftharpoons$ planar bei einer gegebenen Probentemperatur:

$$\frac{I_5}{I_4} = \frac{n_{planar}}{n_{gauche}} \frac{\sigma n_{\pi,planar}}{\sigma n_{\pi,gauche}} \qquad (75)$$

Da keine vollständige Normalkoordinatenanalyse für beide Konformeren zur Verfügung steht, kann das Verhältnis Q_{planar}/Q_{gauche} der inneren Zustandssummen nicht berechnet werden und wird gleich 1 gesetzt (vgl. Tetramethyldiphosphin).

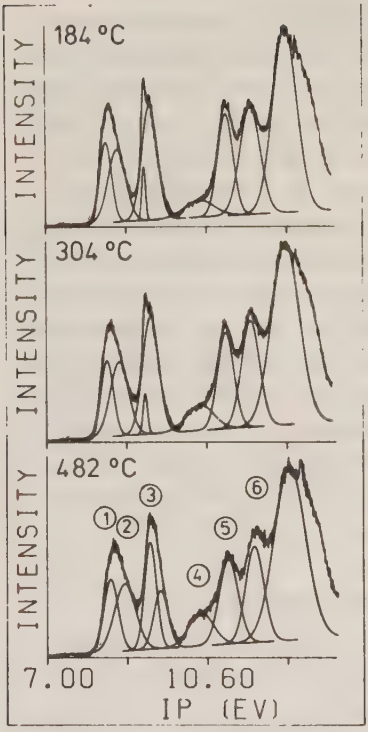


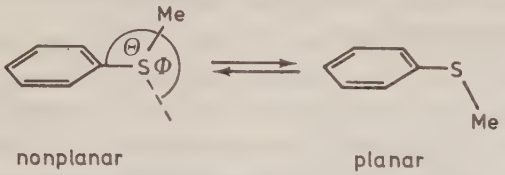
Abb. 57: Ergebnis der Bandenanpassung der PE-Spektren von Anisol bei verschiedenen Probentemperaturen (symmetrische Gaußfunktionen); Bande 3 wird durch zwei symm. Gaußfunktionen simuliert.

Die aus den Flächen der Gaußbanden berechneten Intensitätsverhältnisse I_5/I_4 sind 3.3 ± 0.2 bei 184 °C, 2.4 ± 0.1 bei 304 °C und 2.11 ± 0.08 bei 482 °C. Mit den wenigen zur Verfügung stehenden Daten ist eine Ausgleichsrechnung analog Gleichung (73) nicht möglich. Nach Einsetzen von Gleichung (4) in Gleichung (75) kann aber ΔE_o für die drei Temperaturen berechnet werden (g_{planar}/g_{gauche} = 2/4; $\sigma_{n_\pi,planar}/\sigma_{n_\pi,gauche}$ = 1). Demnach ist das planare Konformere ca. 1.7 bis 2.2 kcal/mol stabiler als das gauche-Konformere.

4.2.4 Thioanisol, $C_6H_5SCH_3$

Wie beim Anisol, so sind auch die zur Konformation des Thioanisols publizierten Untersuchungsergebnisse widersprüchlich. Einige Autoren ermitteln eine planare Konformation [163),167),168),172)], andere eine gauche-Konformation [177)] für Thioanisol. Nur in pe-spektroskopischen Untersuchungen wurden die experimentellen Daten auf Grund

eines Konformerengleichgewichts zwischen einem planaren und einem nicht-planaren Konformeren interpretiert:



PE-spektroskopische Untersuchungen

Bock et al. [167),168)] interpretieren das PE-Spektrum von Thioanisol bei Raumtemperatur mit dem n/π -Wechselwirkungsmodell der planaren Konformation. P.S. Dewar et al. [170)] haben das Raumtemperaturspektrum mit besserer Spektrometerauflösung gemessen und ordnen eine nicht aufgelöste Schulter in den von Bock et al. [167),168)] gemessenen Spektren der Ionisation des Schwefel-Elektronenpaares eines nicht-planaren Konformeren zu, das im Gleichgewicht mit dem stabileren planaren Konformeren steht. Bernardi et al. [172)] haben sich der ursprünglichen Interpretation von Bock et al. [167),168)] angeschlossen, die in einer späteren Arbeit [173)] das PE-Spektrum von Thioanisol ebenfalls auf Grund eines Konformerengleichgewichts interpretieren, nachdem die PE-Spektren bei variabler Probentemperatur publiziert worden sind [52)].

Quantenchemische Berechnungen

Die Gesamtenergie von Thioanisol wurde als Funktion des CCSC-Torsionswinkels ϕ und des CSC-Bindungswinkels Θ nach der CNDO/2-Methode mit spd-Basis berechnet. Bei den Rechnungen wurden die folgenden Bindungslängen verwendet: C_{arom}-C_{arom}=1.397 Å [178)], C_{arom}-H=1.083 Å [178)], C_{arom}-S=1.75 Å [179)], S-CH_3=1.806 Å [149)]. Die CH_3-Geometrie wurde von Vinylmethylsulfid [149)] übernommen. Das absolute Energieminimum liegt bei ϕ=0° und Θ=110°, d.h. die planare Konformation ist am stabilsten. Abb. 58 zeigt die Potentialkurven für die interne Rotation der Methylgruppe als Gesamtenergien relativ zum absoluten Energieminimum bei einigen CSC-Bindungswinkeln. Eine zweite Konformation ist bei ϕ=90° und Θ=100° stabil. In dieser orthogonalen Form ist der CSC-Bindungswinkel durch σ_{cs}/π -Hyperkonjugation und d/π -Konjugation kleiner als in der planaren Konformation. Die Energiedifferenz zwischen den Konformeren wird zu 2.05 kcal/mol berechnet, die Rotations-

Barriere beträgt 2.07 kcal/mol. Die PE-Spektren von Thioanisol bei variabler Probentemperatur zeigen jedoch,daß die berechnete Energiedifferenz zu groß ist.

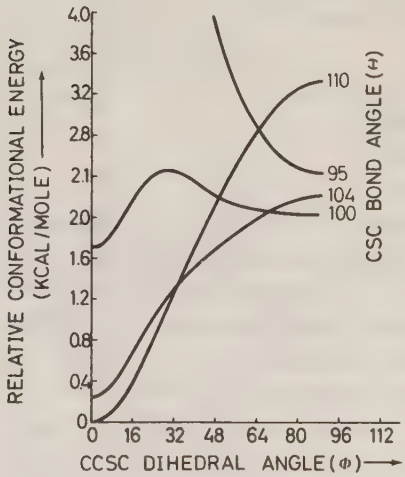


Abb. 58: Potentialkurven für die interne Rotation der SCH_3-Gruppe in Thioanisol als Funktion des Torsionswinkels ϕ bei verschiedenen CSC-Bindungswinkeln Θ (CNDO/2); die Energien sind relativ zum absoluten Minimum (planare Konformation) aufgetragen.

PE-Spektrum von Thioanisol bei variabler Probentemperatur

Die temperaturabhängigen PE-Spektren von Thioanisol wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zweimal untersucht. Bei der ersten Untersuchung [52] stand noch kein digitales Datenerfassungsgerät zur Verfügung. Die Auswertung der relativen Bandenintensitäten erfolgte durch Auswiegen der Bandenflächen.

In einer zweiten Untersuchung wurden die PE-Spektren von Thioanisol im Temperaturbereich 25 °C bis 494 °C mit dem Datenerfassungsgerät digitalisiert. Im folgenden werden nur die Ergebnisse der zweiten Untersuchung diskutiert.

Pyrolyseversuche mit der in der Einleitung von Abschnitt 4 beschriebenen Meßanordnung zeigten, daß Thioanisol bis 570 °C thermisch nicht zersetzt wird. Jedes Spektrum (1024 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 8 ms pro Kanal pro scan über 128 scans summiert. Bei jeder Temperatur wurden drei Spektren gemessen. Die Spektren wurden mit einem Acetylen/Xenon-Gemisch geeicht. Die Auflösung $E/\Delta E$ des Spektrometers wurde bei allen Probentemperaturen überprüft und betrug ca. 210.

Das He II-Spektrum wurde mit der Photonenquelle der Fa. Helectros gemessen. Das He II-Spektrum (1024 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 8 ms pro Kanal pro scan über 258 scans summiert.

Das PE-Spektrum bei 25 °C (Abb. 59) stimmt mit dem Spektrum von P.S. Dewar et al. [170] überein. Bande 1 wird der Ionisation des konjugativ destabilisierten Schwefel-Elektronenpaares, Bande 4 der Ionisation des konjugativ stabilisierten π (b_1)-MOs des planaren Konformeren und Bande 2 der Ionisation des Schwefel-Elektronenpaares des nicht-planaren Konformeren zugeordnet. Die Banden 3 und 5 werden Ionisationen von beiden Konformeren zugeordnet (vgl. Korrelationsdiagramm der IPs in Abb. 60).

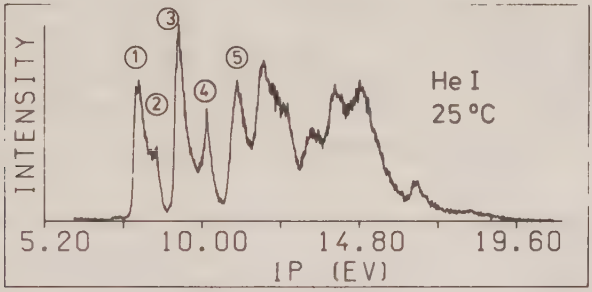


Abb. 59: He I-PE-Spektrum von Thioanisol bei 25 °C

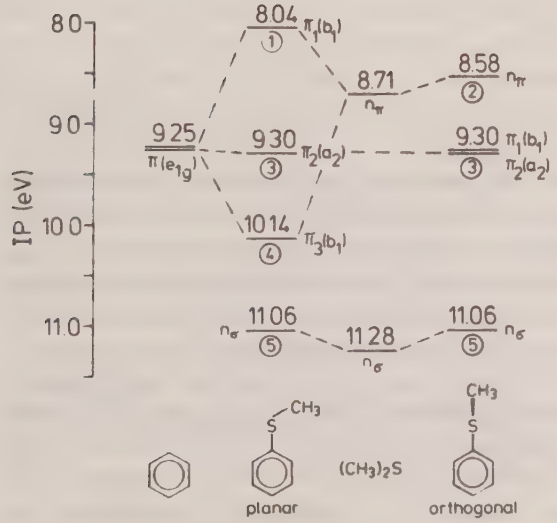


Abb. 60: Korrelationsdiagramm der experimentellen IPs für Thioanisol; IP für Benzol: Lit. Zit. 2a); IP für Dimethylsulfid: Lit. Zit. 159)

Die PE-Spektren von Thioanisol wurden bei neun verschiedenen Probentemperaturen untersucht (25°, 66°, 92°, 124°, 170°, 246°, 330°, 402° und 494 °C). Abb. 61 zeigt die PE-Spektren bei vier verschiedenen Probentemperaturen.

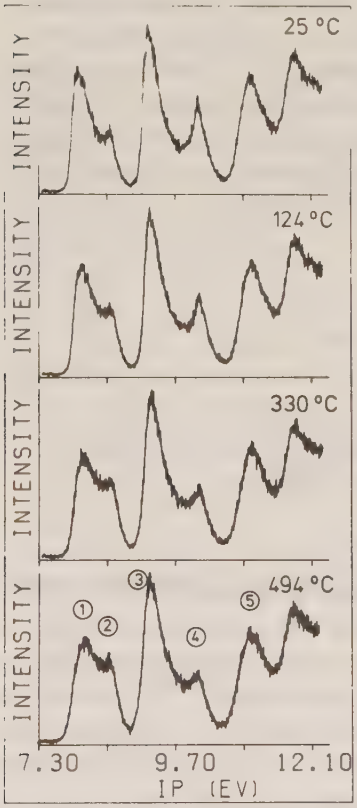


Abb. 61: PE-Spektren von Thioanisol bei vier verschiedenen Probentemperaturen

Die auffallendsten Änderungen in den Spektren sind die Intensitätsabnahmen der Banden 1 und 4 und die Intensitätszunahme der Bande 2 relativ zur Bande 3. Da Thioanisol bis 570 °C thermisch stabil ist, können diese Änderungen der relativen Intensitäten auf temperaturabhängige Veränderungen der Zusammensetzung des Konformerengleichgewichts zurückgeführt werden. Die Bandenintensitäten des planaren Konformeren nehmen relativ zu denen des nicht-planaren Konformeren bei Temperaturerhöhung ab; das bedeutet, daß das planare Konformere stabiler ist als das nicht-planare.

He II-PE-Spektrum von Thioanisol

Abb. 62 zeigt das He II-PE-Spektrum von Thioanisol bei Raumtemperatur. Die Intensitätsänderungen relativ zum He I-Spektrum bestätigen die Zuordnung der Banden 1 und 2 zu Ionisationen von Schwefel-Elektronenpaaren (vgl. Diskussion des He II-Spektrums von Vinylmethylsulfid).

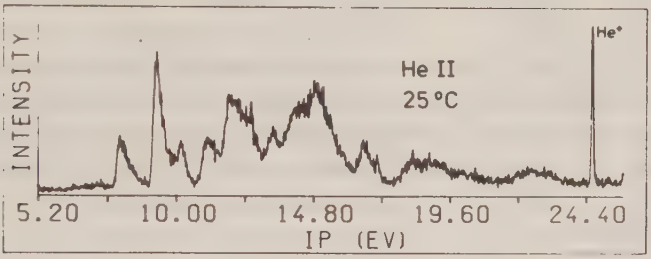


Abb. 62: He II-PE-Spektrum von Thioanisol bei 25 °C

Quantitative Analyse der relativen Bandenintensitäten

Auf die Schwierigkeiten bei der Bandenanpassung des Thioanisolspektrums mit symmetrischen Gaußfunktionen wurde bereits im Abschnitt 3.3 hingewiesen (vgl. Abb. 16 a-c). Wenn nur soviele Gaußfunktionen eingesetzt werden wie Banden zugeordnet werden, so ist das Ergebnis der Bandenanpassung unbefriedigend (Abb. 16a). Die Ergebnisse der Bandenanpassung bei verschiedenen Probentemperaturen mit asymmetrischen Funktionen des Typs I und II (Abschnitt 3.3) sind ebenfalls unbrauchbar, weil sich die Bandenflächen durch die Berücksichtigung des zusätzlichen 4. Parameters nicht kontinuierlich verändern. Deshalb wurden die Banden 1 und 3, deren Bandenform unsymmetrisch ist, durch jeweils zwei symmetrische Gaußfunktionen simuliert. Die Bandenfläche ergibt sich dann jeweils aus der Summe der beiden integrierten Gaußfunktionen. Auf diese Weise wird vermieden, daß die Flanken der einzelnen Funktionen unverhältnismäßig weit unter benachbarte Banden reichen und die Bandenflächen verfälschen.

Abb. 63 zeigt die mit 8 symmetrischen Gaußfunktionen für 6 PE-Banden angepaßten PE-Spektren bei verschiedenen Probentemperaturen. Die angepaßten Spektren erfüllen das 0.2 %-Konvergenzkriterium. Der Untergrund wurde durch eine konstante Basislinie simuliert,

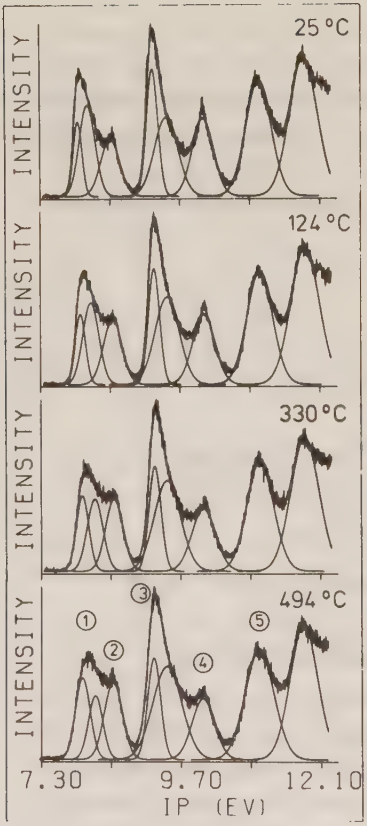


Abb. 63: Ergebnis der Bandenanpassung der PE-Spektren von Thioanisol bei verschiedenen Probentemperaturen (symmetrische Gaußfunktionen); die Banden 1 und 3 werden jeweils durch zwei symm. Gaußfunktionen simuliert.

deren Höhe durch die Zählraten vor der Bande 1 gegeben ist.

Die Energiedifferenz $\Delta E_o = E_{np} - E_p$ zwischen den beiden Konformeren des Gleichgewichts planar (p) $\rightleftharpoons$ nicht-planar (np) kann aus den Intensitätsverhältnissen I_2/I_1 und I_3/I_4 ermittelt werden:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{n_{np}}{n_p} \frac{\sigma_{n\pi,np}}{\sigma_{\pi_1(b_1),p}} \qquad (76)$$

$$\frac{I_3}{I_4} = \frac{n_{np}}{n_p} \frac{\sigma_{\pi_2(a_2),np} + \sigma_{\pi_1(b_1),np}}{\sigma_{\pi_3(b_1),p}} + \frac{\sigma_{\pi_2(a_2),p}}{\sigma_{\pi_3(b_1),p}} \qquad (77)$$

Die Berechnung des Verhältnisses Q_{np}/Q_p der inneren Zustandssummen

ist nicht möglich, weil es keine vollständige Normalkoordinatenanalyse für die beiden Konformere gibt. Dieses Verhältnis wird 1 gesetzt (vgl. Tetramethyldiphosphin). Das Verhältnis der Entartungsfaktoren g_{np}/g_p ist 1, wenn das nicht-planare Konformere die orthogonale Konformation besitzt (vgl. CNDO/2-Rechnungen). Die relativen Photoionisierungsquerschnitte sind nicht bekannt. Eine theoretische Abschätzung nach einem Näherungsverfahren [160] zeigt, daß $\sigma_{\pi_2(a_2),p}/\sigma_{\pi_3(b_1),p} \approx 1$ und $(\sigma_{\pi_2(a_2),np} + \sigma_{\pi_1(b_1),np})/\sigma_{\pi_3(b_1),p} \approx 2$ ist.

Die aus drei Messungen gemittelten Intensitätsverhältnisse I_2/I_1 und I_3/I_4 wurden zum Vergleich mit zwei verschiedenen Auswertungsverfahren ermittelt: durch Auswiegen der Bandenflächen und durch Bandenanpassung. Die Daten sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

T (°C)	Bandenanpassungsmethode I_2/I_1	Bandenanpassungsmethode I_3/I_4	Auswiegemethode I_2/I_1	Auswiegemethode I_3/I_4
25	0.49 ± 0.01	1.89 ± 0.01	0.40	1.73
66	0.53 ± 0.02	1.94 ± 0.02	0.40	1.89
92	0.56 ± 0.02	1.93 ± 0.02	0.45	2.01
124	0.54 ± 0.02	1.99 ± 0.04	0.45	2.12
170	0.54 ± 0.02	2.06 ± 0.02	0.51	2.17
246	0.66 ± 0.08	2.15 ± 0.09	0.60	2.27
330	0.58 ± 0.04	2.29 ± 0.03	0.58	2.45
402	0.60 ± 0.05	2.46 ± 0.09	0.64	2.55
494	0.73 ± 0.07	2.51 ± 0.10	0.73	2.59

Tabelle 10: Relative Intensitäten I_2/I_1 und I_3/I_4 für Thioanisol bei verschiedenen Probentemperaturen

Die Gleichungen (76) und (77) lassen sich mit Gleichung (4) umformen und linearisieren:

$$\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = -\frac{\Delta E_o}{R\,T} + \ln\frac{\sigma_{n_\pi,np}}{\sigma_{\pi_1(b_1),p}} \qquad (78)$$

$$\ln\left(\frac{I_3}{I_4} - 1\right) = -\frac{\Delta E_o}{R\,T} + \ln\frac{\sigma_{\pi_2(a_2),np} + \sigma_{\pi_1(b_1),np}}{\sigma_{\pi_3(b_1),p}} \qquad (79)$$

Die Abb. 64 und 65 zeigen die Ausgleichsgeraden für die Auswertung von I_2/I_1 und I_3/I_4 nach den Gleichungen (78) und (79) jeweils für die Auswiege- und für die Bandenanpassungsmethode. Die aus den Steigungen und Achsenabschnitten ermittelten Daten sind in Tab. 11 zusammengestellt.

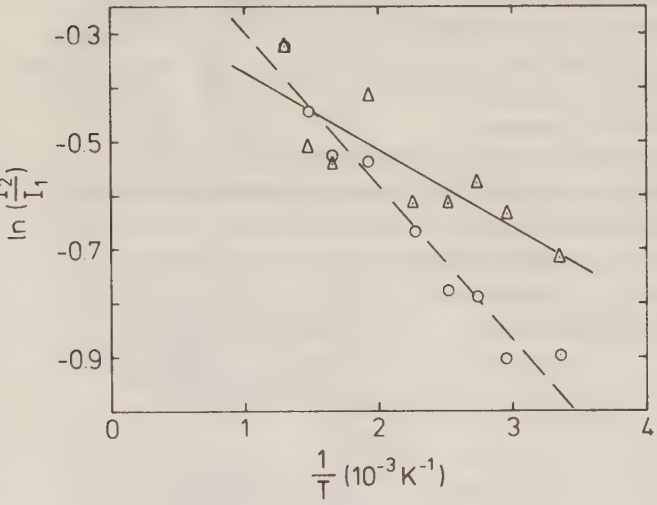


Abb. 64: $\ln(I_2/I_1)$ als Funktion von 1/T für Thioanisol;
△ Bandenanpassungsmethode
⊙ Auswiegemethode

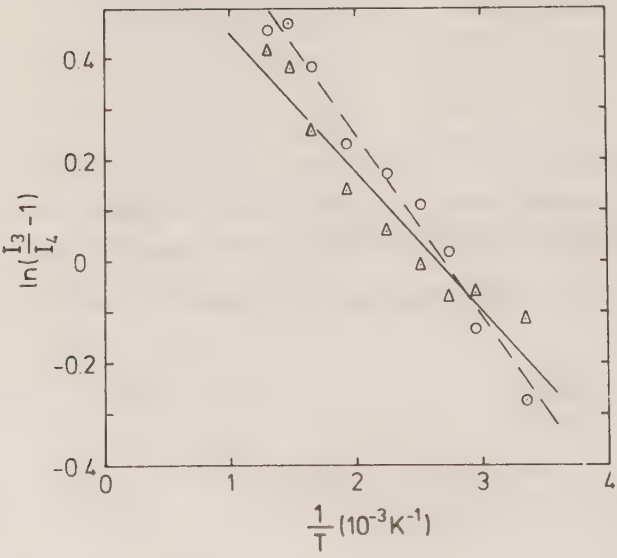


Abb. 65: $\ln(\frac{I_3}{I_4} - 1)$ als Funktion von 1/T für Thioanisol;
△ Bandenanpassungsmethode
⊙ Auswiegemethode

Methode	rel. Int.	ΔE_o ($\frac{kcal}{mol}$)	$\frac{\sigma_{n\pi},np}{\sigma_{\pi_1}(b_1),p}$	$\frac{\sigma_{\pi_2}(a_2),np + \sigma_{\pi_1}(b_1),np}{\sigma_{\pi_3}(b_1),p}$
Banden-anpas-sung	I_2/I_1	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.1	-
	I_3/I_4	0.54 ± 0.06	-	2.1 ± 0.1
Auswiege-methode	I_2/I_1	0.6 ± 0.1	1.0 ± 0.1	-
	I_3/I_4	0.7 ± 0.1	-	2.6 ± 0.2

Tabelle 11: Zusammenstellung der Ergebnisse für Thioanisol

Die Energiedifferenzen ΔE_o nach den verschiedenen Verfahren stimmen mit einer Ausnahme innerhalb der Fehlergrenzen überein. Demnach ist das planare Konformere ca. 0.6 kcal/mol stabiler als das nicht-planare Konformere. Der ΔE_o-Wert aus der ersten Untersuchung[52] liegt mit 0.86 ± 0.06 kcal/mol etwas über dem ΔE_o-Wert dieser zweiten Untersuchung. Die PE-Spektren der zweiten Untersuchung sind mit einer stärkeren Spreizung der IP-Skala gemessen worden, so daß diese Ergebnisse genauer sind.

Der ΔE_o-Wert aus der Bandenanpassung mit I_2/I_1 weicht stark von den anderen Werten ab. Die experimentellen Daten $\ln(I_2/I_1)$ streuen stark um die Ausgleichsgerade (Abb. 64). Dieser ΔE_o-Wert muß als unzuverlässig angesehen werden.

Der nach der CNDO/2-Methode berechnete ΔE_o-Wert ist zu groß und macht noch einmal deutlich, daß kleine Energiedifferenzen, wie sie bei Rotationsisomeren zu erwarten sind, von den quantenchemischen Näherungsverfahren nicht zuverlässig genau wiedergegeben werden können. Die gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentellen ΔE_o-Wert beim Vinylmethylsulfid ist aus dieser Sicht wahrscheinlich rein zufällig.

Neu-Interpretation von Kerr-Effekt-Messungen

Ein Vergleich der gemessenen molaren Kerrkonstanten ${}_\infty({}_mK)=6.6 \times 10^{-12}$ esu in CCl_4-Lösung bei 25 °C mit theoretischen ${}_mK$-Werten für verschiedene Torsionswinkel ϕ des Thioanisols machte eine nicht-planare

Konformation dieses Moleküls mit einem Torsionswinkel von 23° wahrscheinlich [177]. Diese Folgerung basiert auf der Voraussetzung, daß Thioanisol nur in einer Konformation stabil ist. Wenn Thioanisol in zwei Konformationen vorliegt, so kann die resultierende Kerrkonstante $\infty(_mK)$ nach

$$\infty(_mK) = x_0\ {}_mK_0 + x_\phi\ {}_mK_\phi \qquad (80)$$

in Anteile dieser Konformeren aufgeteilt werden, wobei x_0 und x_ϕ die Molenbrüche der planaren ($\phi=0°$) und der nicht-planaren Konformeren und ${}_mK_0$ und ${}_mK_\phi$ deren molare Kerrkonstanten sind. Bei 25 °C und mit ΔE_o=0.6 kcal/mol sind die Molenbrüche x_0=0.74 und x_ϕ=0.26. Mit dem theoretischen Wert ${}_mK_0$= +22 x 10^{-12} esu [177] kann aus Gleichung (80) ${}_mK_\phi$ zu -37 x 10^{-12} esu berechnet werden. Dieser Wert liegt nahe an dem theoretischen Wert ${}_mK_{90}$= -42 x 10^{-12} esu[177] für $\phi=90°$ (vgl. Abb. 66). Dieses Ergebnis zeigt, daß die nicht-planare Form des Thioanisols orthogonal oder fast orthogonal ist.

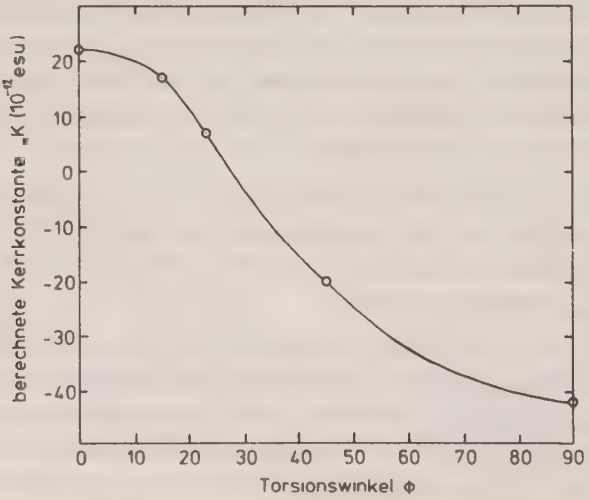


Abb. 66: Molare Kerrkonstanten ${}_mK$ für Thioanisol als Funktion des Torsionswinkels ϕ (theoretische Daten nach Lit. Zit. 177))

Eine analoge Abschätzung des Torsionswinkels der nicht-planaren Konformation beim Anisol ist nicht möglich, da die theoretischen molaren Kerrkonstanten für verschiedene Torsionswinkel nicht publi-

ziert worden sind. Der aus dem Vergleich von Kerr-Effekt-Messungen mit theoretischen Werten ermittelte Torsionswinkel für Anisol ist 18^{o} [165]. Dieser Winkel basiert ebenso wie beim Thioanisol auf der Voraussetzung, daß Anisol nur in einer Konformation existiert, und kann ebenfalls als "resultierender" Winkel zweier Konformerer angesehen werden.

4.2.5 Phenylmethylselenid, $C_6H_5SeCH_3$

Die Untersuchungen an Anisol und Thioanisol mit der Methode der temperaturabhängigen PES haben gezeigt, daß beide Moleküle in der Gasphase in einem Konformerengleichgewicht zwischen einem stabileren planaren und einem weniger stabilen nicht-planaren Konformeren vorliegen. Die Energiedifferenz zwischen den Konformeren ist ca. 2 kcal/mol beim Anisol und ca. 0.6 kcal/mol beim Thioanisol. Das PE-Spektrum des Selen-Analogen, Phenylmethylselenid, wurde ebenfalls bei verschiedenen Probentemperaturen untersucht [183] und auf Grund eines Konformerengleichgewichts interpretiert. In einer späteren pe-spektroskopischen Untersuchung des Phenylmethylselenids bei Raumtemperatur durch Bock et al. [173] wird für dieses Molekül ebenfalls ein Konformerengleichgewicht vermutet; es fehlen allerdings präzise Belege für diese Vermutung.

Die Konformation von Phenylmethylselenid ist mit anderen spektroskopischen Methoden nicht untersucht worden.

PE-Spektrum von Phenylmethylselenid bei variabler Probentemperatur[183]

Phenylmethylselenid wurde nach der Methode von Forster [180] synthetisiert. Die Reinheit der Substanz wurde gaschromatographisch überprüft. Abb. 67 zeigt das PE-Spektrum bei Raumtemperatur. Alle Spektren des Phenylmethylselenids sind mit der normalen Spektrometerelektronik registriert worden. Die Zuordnung der Banden des planaren Konformeren (vgl. Korrelationsdiagramm der IPs, Abb. 68) ist analog der Zuordnung beim Thioanisol.

Die Aufspaltung zwischen den Banden 1 und 2 beträgt 2180 cm^{-1}. Da die Se-Me-sensitiven Schwingungen beim Phenylmethylselenid alle kleiner als 1072 cm^{-1} sind [181], ist die Erklärung dieser Aufspaltung als Schwingungsfeinstruktur unwahrscheinlich. Auch Spin-Bahn-

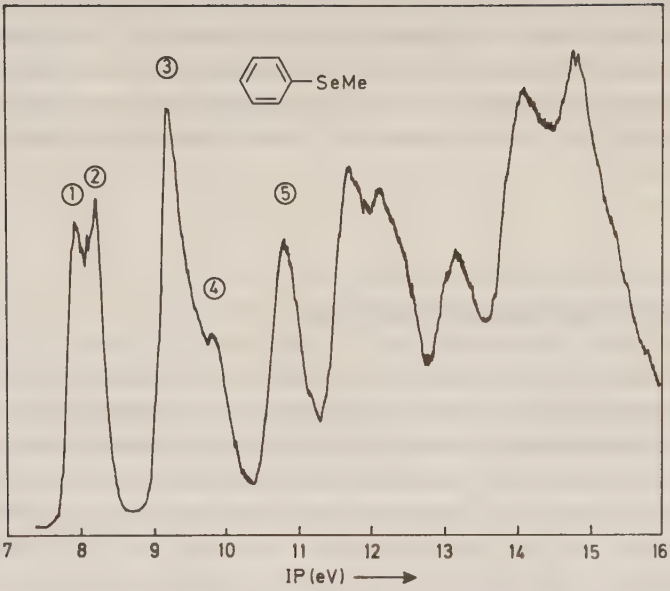


Abb. 67: PE-Spektrum von Phenylmethylselenid bei Raumtemperatur

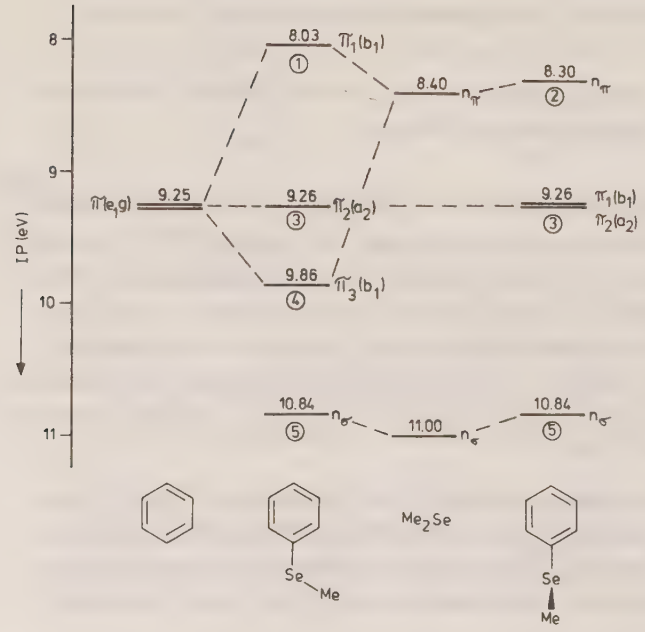


Abb. 68: Korrelationsdiagramm der experimentellen IPs für Phenylmethylselenid; IP für Benzol: Lit. Zit. 2a); IPs für Dimethylselenid: Lit. Zit. 159)

Kopplung scheidet als mögliche Erklärung dieser Aufspaltung aus, weil Phenylmethylselenid nicht die dafür notwendigen Voraussetzungen aufweist. Eine lokale Symmetrie [182] kann ebenfalls nicht für diese Aufspaltung verantwortlich sein, weil weder im PE-Spektrum von Dimethylselenid [159] noch im PE-Spektrum von Benzylmethylselenid [183] eine Aufspaltung der Selen-Elektronenpaarbande zu beobachten ist.

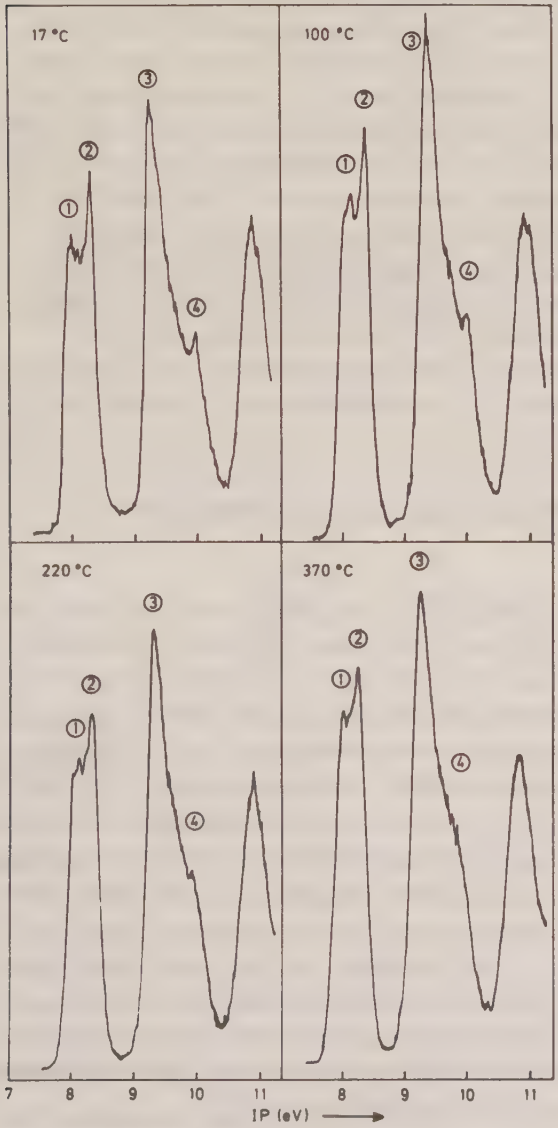


Abb. 69: PE-Spektren von Phenylmethylselenid bei vier verschiedenen Probentemperaturen

In Analogie zum Thioanisol wird das PE-Spektrum von Phenylmethylselenid auf Grund eines Konformerengleichgewichts interpretiert und Bande 2 der Ionisation des Selen-n_π-Elektronenpaares des nicht-planaren Konformeren zugeordnet (vgl. Abb. 68).

Abb. 69 zeigt die PE-Spektren von Phenylmethylselenid bei vier verschiedenen Probentemperaturen (17°, 100°, 220° und 370 °C). Die Spektren weisen nur geringe Änderungen der relativen Bandenintensitäten auf, die in erster Linie durch eine Verschlechterung der Spektrometerauflösung bei höheren Temperaturen bedingt sind. Das Intensitätsverhältnis I_2/I_1 repräsentiert wie beim Thioanisol unmittelbar die Gleichgewichtskonstante des Konformerengleichgewichts. Die Intensitätsverhältnisse I_2/I_1 bei verschiedenen Probentemperaturen konnten nicht quantitativ ermittelt werden. Die relativen Bandenhöhen H_2/H_1 nehmen bei allen Temperaturen Werte zwischen 1.1 und 1.2 an. Demnach ist die Energiedifferenz zwischen den Konformeren des Phenylmethylselenids klein (< ca. 0.2 kcal/mol). Für eine quantitative Auswertung der temperaturabhängigen PE-Spektren von Phenylmethylselenid müßten die Spektren bei Temperaturen < 20 °C gemessen werden (vgl. Einleitung zu Abschnitt 4).

4.2.6 Diskussion der Ergebnisse von Anisol, Thioanisol und Phenylmethylselenid

Die PE-Spektren von Anisol, Thioanisol und Phenylmethylselenid bei variabler Probentemperatur zeigen, daß diese Moleküle in Gasphase in einem Konformerengleichgewicht vorliegen. Die planare Form ist jeweils die stabilere Konformation. Die Energiedifferenz ΔE_o zwischen den Konformeren steigt in der Reihe Se < S < O. Dieser Befund bestätigt die Ergebnisse anderer Untersuchungen [164),184),196)].

Die n/π -Konjugationsenergie E_c in Anisol und Thioanisol [164)] ist eine Funktion des C_{arom}-X-Bindungsabstands (X=O,S) und der Ordnungszahl, d.h. $E_c^O > E_c^S$. Im Anisol wird die planare Konformation durch n/π -Wechselwirkung mehr stabilisiert als im Thioanisol. Für X=Se ist die Konjugationsenergie nicht gemessen worden. Auf Grund des C_{arom}-Se-Bindungsabstands und der Ordnungszahl ist zu erwarten, daß $E_c^S > E_c^{Se}$ ist und daß die planare Konformation des Phenylmethylselenids noch weniger als beim Thioanisol durch n/π -Wechselwirkung stabilisiert wird, d.h. ΔE_o^{Se} ist kleiner als ΔE_o^S.

Diese in der Reihe O > S > Se schwächer werdende n/π -Wechselwirkung folgt auch aus Untersuchungen über die Addition von HCN an aromatische Aldehyde des Typs p-MeX-C_6H_4-CHO (X=O,S,Se) [184].

Die Ergebnisse von Untersuchungen über die Dipolmomente isologer organischer Verbindungen der Gruppe VI zeigen ebenfalls, daß die n/π -Wechselwirkung in Se-organischen Verbindungen schwächer ist als in den entsprechenden O- und S-Verbindungen [196].

5. Kinetische Untersuchungen mit der Methode der temperaturabhängigen Photoelektronenspektroskopie am Beispiel der Bicyclopentadien-Dissoziationsreaktion

In diesem Abschnitt wird die Methode der temperaturabhängigen PES auf die Messung kinetischer Daten im Feinvakuumbereich erweitert. Ziel dieser Untersuchungen ist die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r für die unimolekulare Dissoziation von Bicyclopentadien (BCP) in Cyclopentadien (CP):

(BCP) (CP)

Diese in der Gasphase bei 0.1 Torr irreversibel verlaufende Reaktion wurde unter gezielter und kontrollierter Veränderung der Reaktionsbedingungen an Hand der Produktzusammensetzung des Reaktionsgemisches pe-spektroskopisch untersucht. Die Thermolyse wurde in einem geeigneten Einlaßsystem (Reaktor) (vgl. Abschnitt 2.2.2) bei einem Druck von 0.1 Torr durchgeführt.

Die quantitative Auswertung stützte sich auf folgende experimentelle Daten:

- Zusammensetzung des Produktgemisches in der Ionisierungsregion am unteren Ende des Reaktors (vgl. Abb. 8);
- Reaktionszeit der Moleküle im Reaktor.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde nach der Modell-

gleichung (12) als Funktion der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit ermittelt. Bei konstanter Reaktionstemperatur und variabler Reaktionszeit konnte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der BCP $\longrightarrow$ 2CP-Reaktion bei 0.1 Torr ermittelt werden.

Ermittlung der Reaktionszeit

Die BCP-Dissoziationsreaktion erfolgte in einem strömenden System. Für die Ermittlung der Reaktionszeiten waren Kenntnisse bezüglich der Strömungsform des Gases im Reaktor notwendig.

Die Strömungsform in einem Rohr wird durch die Knudsenzahl $\bar{l}/d$ charakterisiert [185]. Dabei ist $\bar{l}$ die mittlere freie Weglänge und d der Durchmesser des Rohres. Nach der kinetischen Gastheorie wird $\bar{l}$ aus der Teilchenzahldichte und dem Moleküldurchmesser berechnet [185]. Für den Moleküldurchmesser von BCP und CP stehen keine experimentellen Daten zur Verfügung. Vergleichbare organische Moleküle wie Benzol und n-Hexan haben einen Moleküldurchmesser von 7 bis 8 Å [185]. Für die Berechnung von $\bar{l}_{BCP}$ wurde ein geschätzter Moleküldurchmesser von 8 bis 10 Å verwendet. Die Teilchenzahldichte beträgt bei 0.1 Torr und 328 °C ca. 1.6×10^{15} Moleküle/cm^3. Damit ist $\bar{l}$=0.014 cm (Moleküldurchmesser 10 Å) bzw. $\bar{l}$=0.022 cm (8 Å). Der Durchmesser des Einlaßsystems ist 0.45 cm; damit gilt für die Knudsenzahl

$$0.03 \leqslant \frac{\bar{l}}{d} \leqslant 0.05.$$

Die Abgrenzung der einzelnen Strömungsformen nach der Knudsenzahl ist $\bar{l}/d < 0.01$ für den laminaren (viskosen) Fluß, $0.01 < \bar{l}/d < 1.0$ für das Übergangsgebiet und $\bar{l}/d > 1.0$ für den molekularen Fluß [185]. Die Strömungsform im verwendeten Einlaßsystem liegt demnach im Übergangsgebiet mit einem hohen Anteil an laminaren Strömungseigenschaften. Der Umsatz der BCP→2CP-Reaktion kann deshalb in diesem Einlaßsystem nach dem Rohrreaktor-Modell [186)-188] berechnet werden. Der Umsatz im kontinuierlich arbeitenden Rohrreaktor wird analog zu einem diskontinuierlich arbeitenden statischen Reaktor berechnet [65].

Die Reaktionszeit t_r des Moleküls im Rohrreaktor ist der Quotient aus dem Volumen V_r des Reaktors und der Strömungsgeschwindigkeit v des Gases. Die Strömungsgeschwindigkeit v entspricht dem Leitwert L des Rohrreaktors. Die Strömungsgeschwindigkeit hat ebenso wie der Leitwert die Dimension einer Volumenflußrate, cm^3/s, und ist demnach ein Maß dafür, wie schnell sich ein Volumenelement im Reak-

tor bewegt. Die Reaktionszeit ist damit gegeben durch

$$t_r = \frac{V_r}{v} = \frac{V_r}{L} \quad s. \tag{81}$$

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit (stationärer Zustand des Rohrreaktors) läßt sich die Reaktionszeit einfach durch Änderung des Reaktionsvolumens variieren. Im beschriebenen Reaktor (Abschnitt 2.2.2) kann dies durch Zu- und Abschalten von Öfen geschehen.

Der Leitwert L läßt sich aus der Messung des effektiven Saugvermögens S_{eff} am oberen Ende des Einlaßsystems bestimmen (experimentelle Anordnung in Abb. 70).

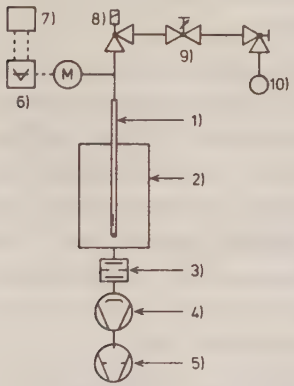


Abb. 70: Meßanordnung zur Ermittlung der Reaktionszeit;

1) Einlaßsystem (Reaktor)
2) Hochvakuumkammer
3) Baffle/Plattenventilkombination
4) Diffusionspumpe (Edwards E02)
5) Drehschieberpumpe (Edwards ED50)
6) Feinvakuummeter
7) x,t-Schreiber
8) elektromagnetisches Eckventil
9) Feinregulierventil
10) Vorratsbehälter für Probe

Das experimentell gemessene effektive Saugvermögen S_{eff} setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen:

$$\frac{1}{S_{eff}} = \frac{1}{S_{DP}} + \frac{1}{L} \quad s\ cm^{-3} \tag{82}$$

Das Saugvermögen S_{DP} der Diffusionspumpe mit der vorgeschalteten Baffle/Plattenventilkombination (vgl. Abb. 70) beträgt ca. 80 000 cm^3/s (Katalogangabe) und ist damit wesentlich größer als der Leitwert des relativ engen und langen Einlaßsystems, so daß $1/S_{DP}$ in Gleichung (82) gegenüber 1/L vernachlässigt werden kann. Damit ist $L \approx S_{eff}$.

Der Leitwert L ist bei laminarer Strömung indirekt proportional zur Viskosität η des Gases (Hagen-Poiseuillesches Gesetz) [185].

Die Viskosität eines Gases nimmt bei Temperaturerhöhung zu, da nach der kinetischen Gastheorie $\eta \sim \sqrt{T}$ ist. Damit ist bei laminarer Strömung auch der Leitwert von der Temperatur abhängig. S_{eff} bzw. L wurde deshalb bei der Reaktionstemperatur der BCP→2CP-Reaktion gemessen.

Die Reaktionstemperatur mußte so auf den Reaktor abgestimmt werden, daß die Variationsmöglichkeiten aller Heizzonen und damit der Produktzusammensetzung voll genutzt werden konnten. Bei einer zu hohen Reaktionstemperatur reagiert BCP bereits vollständig im Bereich der Öfen 1-6 zu CP. Die Zuschaltung der Öfen 7-12 bringt dann keine nennenswerte Änderung der Produktzusammensetzung mehr. Bei einer zu niedrigen Reaktionstemperatur ist die Reaktion auch beim Heizen aller Öfen 1-12 nicht vollständig. In Vorversuchen erwies sich eine Reaktionstemperatur von ca. 330 °C als geeignet.

Das Saugvermögen der Diffusionspumpe wird durch den Schlitz im Einlaßsystem, durch den die Elektronen aus dem Ionisierungsbereich in den Analysator gelangen, sowie durch das Reaktorrohr selbst stark gedrosselt. Dieser Strömungswiderstand bewirkt, daß im Reaktor ein Probendruck p eingestellt werden kann, der um 4 Zehnerpotenzen über dem Druck im Analysatorbereich liegt. Der Probendruck konnte in dem zur Verfügung stehenden Perkin-Elmer-Spektrometer aus Platzgründen nur am oberen Ende des Einlaßsystems gemessen werden und nicht am unteren Ende in der Nähe der Ionisierungsregion selbst.

Das effektive Saugvermögen S_{eff} am oberen Ende des Einlaßsystems wurde mit Hilfe der allgemeinen Druck-Zeit-Gleichung [185] gemessen. Das Saugvermögen ist in großen Druckbereichen nahezu druckunabhängig, so daß die allgemeine Druck-Zeit-Gleichung integriert werden kann:

$$\ln \left(\frac{p_o - p_f}{p - p_f} \right) = \frac{S_{eff}}{V} t \qquad (83)$$

p_o ist der Anfangsdruck zur Zeit t=0 s, p_f ist der Enddruck und p ist der Druck zur Zeit t. Im Einlaßsystem wurde mit dem Feinregulierventil (Abb. 70) ein konstanter Probendruck p_o von BCP eingestellt. Das elektromagnetisch betätigte Eckventil wurde geschlossen und die Druck-Zeit-Kurve mit einem x,t-Schreiber aufgezeichnet, der an das Druckmeßgerät angeschlossen war. Der Druck p wurde mit einem geregelten Wärmeleitungs-Vakuummeter (System Thermovac, Fa. Leybold-Heraeus) gemessen. Die Einstellzeit des Thermovac-Meß-

systems beträgt 20 ms (Katalogangabe). Diese Zeit ist klein auf der Zeitachse der Auspumpkurve, die im Sekundenbereich liegt. Von daher ist keine Verfälschung der Auspumpkurve durch das Druckmeßsystem zu erwarten.

Abb. 71 zeigt die Gerade $\ln(p_o-p_f)-\ln(p-p_f)$ als Funktion der Auspumpzeit t bei der Reaktionstemperatur 328 °C. Das Volumen V des evakuierten Einlaßsystems ist 27.1 cm^3. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wird $S_{eff} \approx L$ zu 2.9 cm^3/s bei 328 °C berechnet. Die nach Gleichung (81) für die einzelnen Reaktoreinstellungen berechneten Reaktionszeiten t_r sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

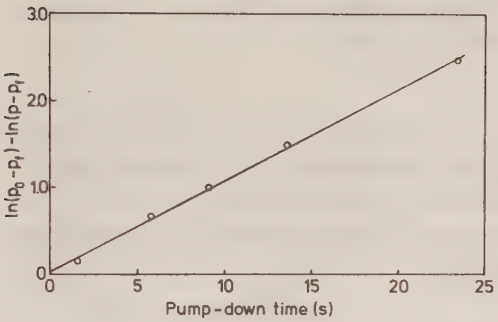


Abb. 71: $\ln(\frac{p_o-p_f}{p-p_f})$ als Funktion der Auspumpzeit t im Druckbereich 0.17 bis 0.03 Torr bei 328 °C

Ofen Nr.	Reaktionszeit t_r (s)	Produktzusammensetzung γ
1 - 2	0.3	0.97
1 - 4	0.7	0.94
1 - 6	1.0	0.70
1 - 8	1.3	0.29
1 - 10	1.6	0.15
1 - 12	1.9	0.08

Tabelle 12: Reaktionszeiten und Produktzusammensetzungen als Funktion der Heizzonen für die BCP→2CP-Reaktion

Ermittlung der Zusammensetzung des Produktgemisches

Die PE-Spektren von BCP [189] und CP [189)-192] sind aus der Literatur bekannt. Abb. 72 zeigt die mit dem Einlaßsystem gemessenen PE-Spektren von BCP und CP. Jedes Spektrum (1024 Kanäle) wurde bei einer Kanalöffnungszeit von 8 ms pro Kanal pro scan über 128 scans summiert. Die Auflösung $E/\Delta E$ des Spektrometers war nicht optimal und betrug ca. 110, blieb aber während der Messungen konstant. Auf diese Schwierigkeiten wurde bereits im Abschnitt 2.2.2 hingewiesen. Das PE-Spektrum von BCP bei 21 °C wurde ebenfalls bei dieser Auflösung gemessen. Das CP wurde bei 395 °C aus BCP erzeugt (vollständige Reaktion, alle Öfen geheizt) und gemessen. Beide Spektren stimmen mit den Literaturspektren überein.

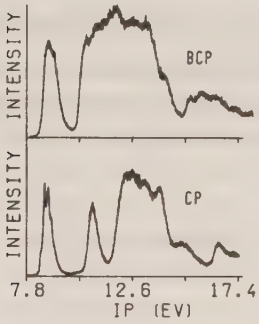


Abb. 72: PE-Spektrum von Bicyclopentadien bei Raumtemperatur und von Cyclopentadien; Cyclopentadien wurde bei 395 °C im Reaktor aus Bicyclopentadien erzeugt.

Der Probendruck von BCP im Einlaßsystem wurde mit einem Nadelventil bei Raumtemperatur eingestellt. Die Ventilstellung wurde während der gesamten Messung nicht verändert, so daß der Massenfluß im Einlaßsystem konstant blieb.

Bei der Reaktion entstehen aus einem Molekül BCP zwei Moleküle CP. Bei vollständiger Reaktion sollte sich die Teilchenzahldichte in der Ionisierungsregion verdoppeln. Nach Gleichung (3) sollten sich auch die Zählraten im PE-Spektrum von CP gegenüber den Zählraten im PE-Spektrum von BCP verdoppeln. Der Probendruck (gemessen am oberen Ende des Einlaßsystems) sollte sich ebenfalls wesentlich stärker erhöhen, als dies bei hohen Temperaturen im Einlaßsystem normalerweise üblich ist (der Probendruck steigt mit organischen Molekülen im Einlaßsystem, die nicht dissoziieren, bei 300 °C um ca. 20 bis 30 % an; diese Druckerhöhung ist wahrscheinlich die Folge

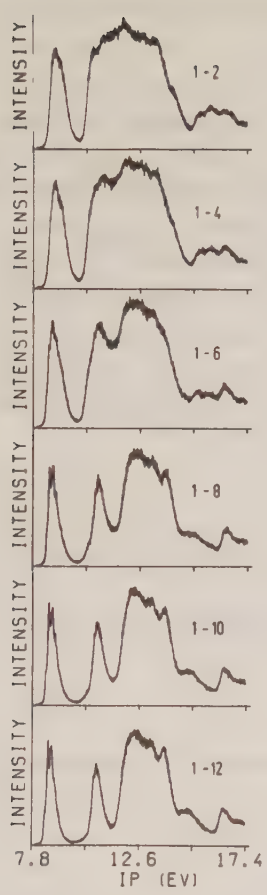


Abb. 73: PE-Spektren der Reaktionsprodukte von BCP → 2CP; die Reaktion wurde bei 328 °C durchgeführt, die Reaktionszeiten wurden durch die Längen der Heizzonen (1-2 bis 1-12) variiert.

der Viskositätserhöhung des Gases bei Temperaturerhöhung). Die Spektren von BCP und CP in Abb. 72 sind mit der gleichen Skalierung der Intensitätsachse gezeichnet. Die Zählraten im CP-Spektren nehmen nicht zu; sie sind den Zählraten im BCP-Spektrum vergleichbar. Für diesen Befund gibt es zwei mögliche Erklärungen:
1) Die Photoionisierungsquerschnitte aller Ionisationen für das CP-Molekül ändern sich in der Weise, daß die beobachtete Intensitätsabnahme für CP resultiert. Dieser Fall ist aber unwahrscheinlich.
2) Die Saugleistung der Diffusionspumpe reicht aus, um die Teilchenzahldichte in der Ionisierungsregion insgesamt und bei allen Reaktoreinstellungen konstant zu halten. Diese Erklärung wird von der Beobachtung gestützt, daß der bei hohen Temperaturen am oberen

Ende des Einlaßsystems gemessene Probendruck nicht über den normalerweise üblichen Betrag ansteigt.

Unter der Voraussetzung konstanter Teilchenzahldichte in der Ionisierungsregion (unteres Ende des Einlaßsystems) während der Reaktion, können die experimentellen Spektren $\underline{y}_{BCP}$ und $\underline{y}_{CP}$ von BCP und CP dazu verwendet werden, die Zusammensetzung der Reaktionsgemische zu ermitteln. Die PE-Spektren der Reaktionsgemische, $\underline{y}_{exp}$, für verschiedene Reaktoreinstellungen bei 328 °C zeigt Abb. 73. Als Faktoren für das BCP- bzw. CP-Spektrum in der Modellgleichung (12) werden Molekülzahlenverhältnisse definiert:

$$\gamma_{BCP} = \frac{n_{BCP}}{n_{BCP} + n_{CP}} \tag{84,a}$$

$$\gamma_{CP} = \frac{n_{CP}}{n_{BCP} + n_{CP}} \tag{84,b}$$

$$\gamma_{BCP} + \gamma_{CP} = 1 \tag{84,c}$$

Mit der Abkürzung $\gamma_{BCP} = \gamma$ gilt nach der Modellgleichung (12):

$$\underline{y}_{ber} = \gamma \underline{y}_{BCP} + (1 - \gamma)\, \underline{y}_{CP} \tag{85}$$

Der Faktor γ wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme bestimmt, d.h.

$$F = \sum_{i}^{n} (y_{exp,i} - y_{ber,i})^2 \longrightarrow \text{Minimum} \tag{86}$$

Hierbei handelt es sich um ein lineares Ausgleichsproblem. Der optimale γ-Wert kann mit $\partial F / \partial \gamma = 0$ in einem Schritt berechnet werden:

$$\gamma = \frac{\sum_{i}^{n} (y_{BCP,i} - y_{CP,i})\,(y_{exp,i} - y_{CP,i})}{\sum_{i}^{n} (y_{BCP,i} - y_{CP,i})^2} \tag{87}$$

Die nach Gleichung (87) für die verschiedenen Reaktoreinstellungen berechneten γ-Werte sind in Tab. 12 mit den Reaktionszeiten zusammengestellt.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r

Die grundlegende kinetische Gleichung für den Rohrreaktor ist

$$\ln \frac{n}{n_o} = - k_r \, t_r \qquad (88)$$

Aus der Stöchiometrie der BCP→2CP-Reaktion folgt

$$\frac{n}{n_o} = \frac{2\gamma}{1+\gamma} \qquad (89)$$

n ist die Teilchenzahldichte von BCP nach der Reaktionszeit t_r und n_o ist die Teilchenzahldichte von BCP für t_r=0 s. Gleichung (89) in Gleichung (88) eingesetzt ergibt

$$\ln \frac{2\gamma}{1+\gamma} = - k_r \, t_r \qquad (90)$$

Abb. 74 zeigt $-\ln(2\gamma/(1+\gamma))$ als Funktion von t_r.

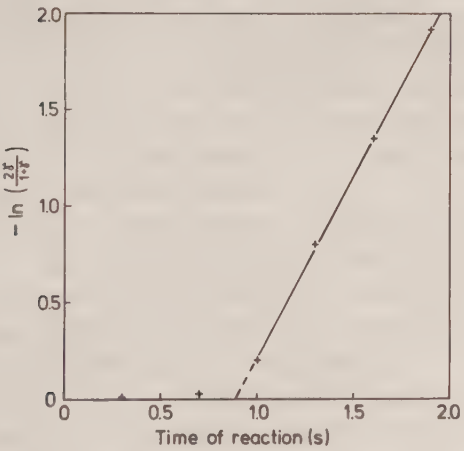


Abb. 74: $-\ln(\frac{2\gamma}{1+\gamma})$ als Funktion der Reaktionszeit t_r bei 328 °C

Für die vier längeren Reaktionszeiten ($t_r \geqslant 1$ s) liegen die Datenpunkte auf einer Geraden. Die beiden ersten Datenpunkte für die Reaktionszeiten < 1 s zeigen an, daß das Reaktionsgemisch nicht die Zusammensetzung hat, wie sie auf Grund der übrigen Daten zu erwarten wäre. Dieser Befund ist wahrscheinlich eine Folge der Strömungsform im Einlaßsystem. Zu den Eigenschaften der laminaren Strömung gehört u.a. die geringe radiale Durchmischung des strömen-

den Gases [186], d.h. es dauert eine gewisse Zeit, bis die Moleküle, die sich entlang der Reaktorachse bewegen, die Reaktionstemperatur erreicht haben. Diese "Induktionszone" ist bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 3 cm/s maximal 9 cm lang (≙ Heizzone 1-4). Für die Berechnung von k_r wurden deshalb nur die Daten mit $t_r \geqslant 1$ s verwendet. Die Ausgleichsrechnung für diese Gerade ergibt $k_r = 1.90 \pm 0.03\ s^{-1}$ bei 0.1 Torr und 328 °C.

Der mit den Aktivierungsparametern von Harkness et al. [193] berechnete k_∞-Wert bei hohen Drucken ist 5.60 s^{-1}. Die Geschwindigkeitskonstante der BCP → 2CP-Reaktion im Feinvakuum ist um den Faktor $k_r/k_\infty = 0.3$ reduziert. Dies steht im Einklang mit der RRKM-Theorie[194] zur Berechnung der kinetischen Daten für unimolekulare Reaktionen. Der entsprechende Faktor für die Cyclopropan → Propen-Reaktion ist 0.1 [194].

Die BCP → 2CP-Reaktion selbst wurde von Benson et al. [195] massenspektroskopisch bei einem Druck von ca. 0.01 Torr (molekularer Fluß) untersucht. Die Ergebnisse sind allerdings widersprüchlich. Bei 457 °C ist das Verhältnis $k_r/k_\infty = 0.26$ und bei 347 °C ist es 2.6. Der erste Wert ist mit dem pe-spektroskopisch bestimmten vergleichbar, der zweite steht im Widerspruch zur Theorie.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die PE-Spektroskopie bei variabler Probentemperatur methodisch und apparativ weiterentwickelt.
Die methodische Weiterentwicklung bestand in der quantitativen numerischen Auswertung der PE-Spektren von Molekülsortengemischen mit dem Ziel, die relativen Beiträge der einzelnen Komponenten zum Gesamtspektrum zu ermitteln.
Die apparative Weiterentwicklung bestand in der Konstruktion eines heizbaren Einlaßsystems, das zur Untersuchung der Kinetik einer unimolekularen Reaktion geeignet ist.
Mit der Methode der temperaturabhängigen PE-Spektroskopie wurden die schwingungsangeregten Sauerstoff- und Chlor-Moleküle untersucht.
Mit den Methoden der temperaturabhängigen und der winkelabhängigen PE-Spektroskopie wurde die Bandenzuordnung im PE-Spektrum von Tetramethyldiphosphin geklärt.
An Hand der PE-Spektren bei variabler Probentemperatur konnte für Tetramethyldiphosphin, Vinylmethylsulfid, Anisol, Thioanisol und Phenylmethylselenid gezeigt werden, daß diese Moleküle in der Gasphase in einem Konformerengleichgewicht vorliegen. Aus der quantitativen Analyse der Spektren mit der Methode der Bandenanpassung konnten jeweils die Energiedifferenzen zwischen den Konformeren ermittelt werden.
Die PE-Spektroskopie bei variabler Probentemperatur ist bezüglich der Leistungsfähigkeit und Genauigkeit auf dem Gebiet der Konformationsanalyse von Rotationsisomeren in der Gasphase den anderen spektroskopischen Methoden (IR-, Raman-, Mikrowellen-Spektroskopie, Elektronenbeugung) vergleichbar.
Die Methode der temperaturabhängigen PE-Spektroskopie wurde zur Messung kinetischer Daten erweitert und auf die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Bicyclopentadien-Dissoziation bei 328 ^{o}C und 0.1 Torr angewendet.

7. Literaturverzeichnis

1) a) M.I. Al-Joboury, D.W. Turner, J. Chem. Soc. 1963, 5141
   b) D.W. Turner, M.I. Al-Joboury, J. Chem. Phys. 37, 3007 (1962)
2) a) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, New York-London 1970
   b) A.D. Baker, D. Betteridge, "Photoelectron Spectroscopy", Pergamon, Oxford 1972
   c) J.H.D. Eland, "Photoelectron Spectroscopy", Butterworth, London 1974
   d) T.A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York-London 1975
   e) J.W. Rabalais, "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, New York 1976
   f) J.H.D. Eland, J. Phys. (E) 11, 969 (1978)
3) J.A.R. Samson, J.L. Gardner, J. Opt. Soc. Amer. 62, 856 (1972)
4) P.R. Woodruff, L. Torop, J.B. West, J. Electron Spectr. 12, 133 (1977)
5) D. Betteridge, M.A. Williams, G.C. Chandler, J. Electron Spectr. 6, 327 (1975)
6) H.W. Kroto, R.J. Suffolk, Chem. Phys. Lett. 15, 545 (1972)
7) R. Boschi, W. Schmidt, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 643 (1973)
8) H.W. Kroto, B.M. Landsberg, R.J. Suffolk, A. Vodden, Chem. Phys. Lett. 29, 265 (1974)
9) J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 62, 4074 (1974)
10) J.M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, J. Chem. Soc. Farad. II 70, 1828 (1974)
11) W. Schäfer, A. Schweig, Z. Naturforsch. 30a, 1785 (1975)
12) J.B. Peel, G.D. Willett, J. Chem. Soc. Farad. II 71, 1799 (1975)
13) M. Wu, T.P. Fehlner, Chem. Phys. Lett. 36, 114 (1975)
14) J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, J. Chem. Soc. Farad. II 71, 1026 (1975)
15) D.C. Frost, S.T. Lee, C.A. McDowell, N.P.C. Westwood, J. Chem. Phys. 64, 4719 (1976)
16) D.K. Bulgin, J.M. Dyke, A. Morris, J. Chem. Soc. Farad. II 72. 2225 (1976)
17) D.C. Frost, N.P.C. Westwood, N.H. Werstnik, L. Cabelkova-Taguchi, J. Warkentin, Can. J. Chem. 55, 3677 (1977)

18) D.C. Frost, H.W. Kroto, C.A. McDowell, N.P.C. Westwood, J. Electron Spectr. 11, 147 (1977)
19) D.K. Bulgin, J.M. Dyke, A. Morris, J. Chem. Soc. Farad. II 73, 983 (1977)
20) D.P. Chong, Y. Takahata, J. Electron Spectr. 10, 137 (1977)
21) J.M. Dyke, A. Morris, I.R. Trickle, J. Chem. Soc. Farad. II 73, 147 (1977)
22) H. Bock, S. Mohmand, Angew. Chem. 89, 105 (1977)
23) H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, B. Solouki, Angew. Chem. 89, 106 (1977)
24) H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus, J. Amer. Chem. Soc. 99, 1663 (1977)
25) H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block, K. Reveille, Chem. Commun. 1977, 287
26) V. Eck, A. Schweig, H. Vermeer, Tetrahedron Lett. 2433 (1978)
27) V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel, H. Vermeer, Z. Naturforsch. 33a, 383 (1978)
28) R. Botter, J. Jullien, J.M. Pechine, J.J. Piade, D. Solgadi, J. Electron Spectr. 13, 141 (1978)
29) E.A. Colbourn, J.M. Dyke, E.P.F. Lee, A. Morris, I.R. Trickle, Mol. Phys. 35, 873 (1978)
30) R. Schulz, A. Schweig, Tetrahedron Lett. 59 (1979)
31) J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, J. Chem. Soc. Farad. II 72, 1385 (1976)
32) T. Koenig, T. Balle, W. Snell, J. Amer. Chem. Soc. 97, 662 (1975)
33) T. Koenig, R. Wielesek, W. Snell, T. Balle, J. Amer. Chem. Soc. 97, 3225 (1975)
34) T. Koenig, W. Snell, J.C. Chang, Tetrahedron Lett. 4569 (1976)
35) T. Koenig, W. Snell, J.C. Chang, Spectrosc. Lett. 9, 755 (1976)
36) J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, M. Winter, Phys. Scr. 16, 197 (1977)
37) F.A. Houle, J.L. Beauchamp, Chem. Phys. Lett. 48, 457 (1977)
38) T. Koenig, M. Smith, W. Snell, J. Amer. Chem. Soc. 99, 6663 (1977)
39) S.J. Dunlavey, J.M. Dyke, A. Morris, Chem. Phys. Lett. 53, 382 (1978)
40) F.A. Houle, J.L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3290 (1978)
41) T. Koenig, J.C. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 100, 2240 (1978)
42) A.B. Cornford, D.C. Frost, F.G. Herring, C.A. McDowell, Discuss. Faraday Soc. 54, 56 (1972)

43) J. Dainith, J.P. Maier, D.A. Sweigart, D.W. Turner, in: D.A. Shirley (Ed.), "Electron Spectroscopy", Amsterdam 1972, p. 289 ff; vgl. auch Lit.Zit. 2a), p. 138
44) B. Solouki, H. Bock, Inorg. Chem. 16, 665 (1977)
45) R.K. Thomas, Proc. Roy. Soc. (London) 331a, 249 (1972)
46) S. Leavell, J. Steichen, J.L. Franklin, J. Chem. Phys. 59, 4343 (1973)
46a) B.R. Higginson, D.R. Lloyd, P.J. Roberts, Chem. Phys. Lett. 19, 480 (1973)
47) M.F. Lappert, J.B. Pedley, G.J. Sharp, N.P.C. Westwood, J.Electron Spectr. 3, 237 (1974)
48) A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, Chem. Phys. Lett. 26, 229(1974)
49) G.W. Mines, H. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London) 342a, 327 (1975)
50) D.L. Ames, D.W. Turner, Chem. Commun. 1975, 179
51) D.R. Lloyd, P.J. Roberts, J. Electron Spectr. 7, 325 (1975)
52) A. Schweig, N. Thon, Chem. Phys. Lett. 38, 482 (1976)
53) C. Müller, W. Schäfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5440 (1976)
54) T. Yamazaki, K. Kimura, Chem. Phys. Lett. 43, 502 (1976)
55) H. Friege, M. Klessinger, J. Chem. Research (S), 208 (1977)
56) D.C. Frost, C.A. McDowell, G. Pouzard, N.P.C. Westwood, J. Electron Spectr. 10, 273 (1977)
57) D.C. Frost, C.A. McDowell, N.P.C. Westwood, J. Electron Spectr. 10, 293 (1977)
58) T.H. Gan, J.B. Peel, G.D. Willett, J. Chem. Soc. Farad. II 73, 1459 (1977)
59) T.H. Gan, J.B. Peel, G.D. Willett, J. Chem. Soc. Farad. II 73, 965 (1977)
60) P. Dechant, A. Schweig, N. Thon, J. Electron Spectr. 12, 443 (1977)
61) T.H. Gan, J.B. Peel, G.D. Willett, J. Molec. Struct. 44, 211 (1978)
62) A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, J. Amer. Chem. Soc. 101, 80 (1979)
63) F. Carnovale, T.H. Gan, J.B. Peel, J. Electron Spectr. 16, 87 (1979)
64) J.W. Rabalais, T.P. Debies, J.L. Berkosky, J.-T.J. Huang, F.O. Ellison, J. Chem. Phys. 61, 516 (1974)

65) K.J. Laidler, "Reaktionskinetik I, Homogene Gasreaktionen", Bibliographisches Institut, Mannheim-Wien-Zürich 1970
66) R.G. Newburgh, L. Heroux, H.E. Hinteregger, Appl. Optics 1, 733 (1962)
67) J.A.R. Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", Wiley, New York 1967
68) A.L. Hughes, V. Rojansky, Phys. Rev. 34, 284 (1929)
69) A.L. Hughes, J.H. McMillen, Phys. Rev. 34, 291 (1929)
70) D.W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) 307a, 15 (1968)
71) U. Hoffmann, H. Hofmann, "Einführung in die Optimierung", Verlag Chemie, Weinheim 1971
72) M.J.D. Powell, Comp. J. 7, 303 (1965)
73) G.C. Allen, R.F. McMeeking, Analyt. Chim. Acta 103, 73 (1978)
74) K. Levenberg, Quart. Appl. Math. 2, 164 (1944)
75) J. Pitha, R.N. Jones, Can. J. Chem. 44, 3031 (1966)
76) J. Meiron, J. Opt. Soc. Amer. 55, 1105 (1965)
77) J. Pitha, R.N. Jones, NRC Bull. No. 12, Ottawa 1968
78) D.W. Marquardt, Soc. Ind. Appl. Math. J. 11, 431 (1963)
79) Computer Gesellschaft Konstanz, TR 440-Programmbibliothek, Nr. 440.F2.11.01, Ausgabe 1271-EP33/Kääb
80) H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann, H.-J. Arpe, Angew. Chem. 90, 986 (1978) und dort zitierte Literatur
81) vgl. M.P. Menon, D.W. Berry, Analyt. Chim. Acta 38, 349 (1967)
82) D. Ziessow, "On-line Rechner in der Chemie. Grundlagen und Anwendung in der Fourierspektroskopkie", de Gruyter, Berlin 1973
83) J. Topping, "Fehlerrechnung", Physik Verlag, Weinheim 1975
84) W. Walcher, "Praktikum der Physik", B.G. Teubner Verlag, Stuttgart 1966
85) I.N. Levine, "Molecular Spectroscopy", J. Wiley&Sons, New York 1975
86) J.A.R. Samson, Rev. Sci. Instr.40, 1174 (1969)
87) C.K. Jørgensen, "PES of Non-metallic Solids and Consequences for Quantum Chemistry", in: J.D. Dunitz et al. (Eds.), "Structure and Bonding", Vol 24, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1975
88) A.F. Carley, R.W. Joyner, J. Electron Spectr. 16, 1 (1979) und dort zitierte Literatur
89) U. Gelius, S. Svensson, H. Siegbahn, E. Basilier, Å. Faxälen, K. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 28, 1 (1974)
90) N. Beatham, A.F. Orchard, J. Electron Spectr. 9, 129 (1976)

91) R.D.B. Fraser, E. Suzuki, Anal. Chem. 41, 37 (1969)
92) D.L. Lichtenberger, R.F. Fenske, J. Amer. Chem. Soc. 98, 50 (1976)
93) E. Haselbach, Z. Lanyiova, M. Rossi, Helv. Chim. Acta 56, 2889 (1973)
94) S.F. Nelsen, J.M. Buschek, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2392 (1974)
95) M.S. Banna, D.A. Shirley, J. Chem. Phys. 63, 4759 (1975)
96) T.H. Lee, R.J. Colton, M.G. White, J.W. Rabalais, J. Amer. Chem. Soc. 97, 4845 (1975)
97) J.H. Burness, J.G. Dillard, L.T. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6080 (1975)
98) G.M. Bancroft, I. Adams, L.L. Coatsworth, C.D. Bennewitz, J.D. Brown, W.D. Westwood, Anal. Chem. 47, 586 (1975)
99) G.M. Bancroft, L.L. Coatsworth, D.K. Creber, J. Tse, Chem. Phys. Lett. 50, 228 (1977)
100) D.A. Allinson, R.G. Cavell, J. Chem. Phys. 68, 593 (1978); 69, 159 (1978)
101) L.L. Coatsworth, G.M. Bancroft, D.K. Creber, R.J.D. Lazier, P.W.M. Jacobs, J. Electron Spectr. 13, 395 (1978)
102) R. Kollath, Ann. Phys. (Leipzig) 27, 721 (1936)
103) O. Klemperer, "Electron Optics", Cambridge Univ. Press, London 1953, p. 414ff
104) J. Berkowitz, P.-M. Guyon, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 6, 302 (1971)
105) vgl. J.L. Gardner, J.A.R. Samson, J. Electron Spectr. 6, 53 (1975)
106) vgl. H. Daamen, A. Oskam, Inorg. Chim. Acta 27, 209 (1978)
107) M.P. Menon, D.W. Berry, Analyt. Chim. Acta 38, 349 (1967)
108) G.L. Green, T.C. O'Haver, Anal. Chem. 46, 2191 (1974)
109) A. Savitzky, M.J.E. Golay, Anal. Chem. 36, 1627 (1964)
110) R.G. Dromey, J.D. Morrison, J.B. Peel, Chem. Phys. Lett. 23, 30 (1973)
111) A.B. Cornford, D.C. Frost, C.A. McDowell, J.L. Ragle, I.A. Stenhouse, J. Chem. Phys. 54, 2651 (1971)
112) A.W. Potts, W.C. Price, Trans. Farad. Soc. 67, 1242 (1971)
113) J. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, T. Sears, J. Chem. Soc. Farad. II 72, 597 (1976)
114) P. Natalis, J. Phys. Chem. 80, 2829 (1976)
115) J.L. Gardner, J.A.R. Samson, J. Chem. Phys. 61, 5472 (1974)
116) A.L. Smith, Phil. Trans. Roy. Soc. London 268a, 169 (1970)

117) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules", van Nostrand Reinhold Comp., New York, ^{2}1950
118) D.W. Turner, D.P. May, J. Chem. Phys. 45, 471 (1966)
119) D.W. Turner, Proc. Roy. Soc. 307a, 15 (1968)
120) J.E. Collin, P. Natalis, J. Mass Spectr. Ion Phys. 2, 231 (1969)
121) O. Edqvist, E. Lindholm, L.E. Selin, L. Åsbrink, Physica Scripta 1, 25 (1970)
122) P. Natalis, J.E. Collin, Chem. Phys. Lett. 2, 414 (1968)
123) J.L. Gardner, J.A.R. Samson, J. Electron Spectr. 2 259 (1973)
124) J. Kreile, Diplomarbeit, Marburg 1979
125) R.K. Asundi, Ch.V.S. Ramachandrarao, Chem. Phys. Lett. 4, 89 (1969)
126) F.P. Hubermann, J. Mol. Spectr. 20, 29 (1966)
127) M. Halman, I. Laulicht, J. Chem. Phys. 43, 438 (1965)
128) H.A. Ory, A.P. Gittleman, J.P. Maddox, Astrophys. J. 139, 346 (1964)
129) R.K. Harris, R.G. Hayter, Can. J. Chem. 42, 2282 (1964)
130) E.G. Finer, R.K. Harris, Mol. Phys. 12, 457 (1967)
131) J.L. Lambert, G.F. Jackson, D.C. Mueller, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3093 (1970)
132) H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, Chem. Commun. 1975, 582
133) R.K. Harris, E.M. McVicker, Chem. Commun. 1975, 886
134) S. Aime, R.K. Harris, E.M. McVicker, J. Chem. Soc. Dalton 2144 (1976)
135) J.A. Brunelle, C.H. Bushweller, A.D. English, J. Phys. Chem. 80, 2598 (1976)
136) S. Wolfe, Acc. Chem. Res. 5, 102 (1972)
137) J.R. Durig, J.S. DiYorio, Inorg. Chem. 8, 2796 (1969)
138) J.R. Durig, R.W. MacNamee, J. Mol. Struct. 17, 426 (1973)
139) A. McAdam, B. Beagley, T.G. Hewitt, Trans. Farad. Soc. 60, 2732 (1970)
140) A.H. Cowley, M.J.S. Dewar, D.W. Goodman, M.C. Padolina, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2648 (1974)
141) S. Elbel, H. tom Dieck, G. Becker, W. Ensslin, Inorg. Chem. 15, 1235 (1976)
142) H.-L. Hase, A. Schweig, unveröffentlichte Ergebnisse
143) S.G. Baxter, D.A. Dougherty, J.P. Hummel, J.F. Blount, K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. 100, 7795 (1978)
144) G.W. Parshall, J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 291 (1960)

145) I. Hillier, V.R. Saunders, Trans. Farad. Soc. 76, 2401 (1970)
146) S. Elbel, H. Bergmann, W. Ensslin, J. Chem. Soc. Farad. II 70, 555 (1974)
147) S.F. Nelsen, J.M. Buschek, P.J. Hintz, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2013 (1973)
148) R.E. Penn, R.F. Curl, jr., J. Mol. Spectr. 24, 235 (1967)
149) S. Samdal, H.M. Seip, Acta Chem. Scand. 25, 1903 (1971)
150) S. Samdal, H.M. Seip, J. Mol. Struct. 28, 193 (1975)
151) J.L. Derissen, J.M.J.M. Bijen, J. Mol. Struct. 16, 289 (1973)
152) J. Fabian, H. Kröber, R. Mayer, Spectrochim. Acta 24a, 727 (1968)
153) H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer, D. Seebach, Chem. Ber. 107, 1869 (1974)
154) J. Kao, J. Amer. Chem. Soc. 100, 4685 (1978)
155) T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934)
156) K.W. Schulte, A. Schweig, Theoret. Chim. Acta 33, 19 (1974)
157) G. Lauer, K.W. Schulte, A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 32, 163 (1975)
158) G. Lauer, W. Schäfer, A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 32, 312 (1975)
159) S. Cradock, R.A. Whiteford, J. Chem. Soc. Farad. II 68, 281 (1972)
160) A. Schweig, W. Thiel, J. Chem. Phys. 60, 951 (1974)
161) A. Schweig, W. Thiel, Mol. Phys. 27, 265 (1974)
162) N.L. Owen, R.E. Hester, Spectrochim. Acta 25a, 343 (1969)
163) A.R. Katritzky, R.F. Pinzelli, R.D. Topsom, Tetrahedron 28, 3441 (1972)
164) I.P. Romm, E.N. Guryanova, K.A. Kocheshkov, Tetrahedron 25, 2455 (1969)
165) M.J. Aroney, R.J.W. Le Fèvre, R.K. Pierens, M.G.N. The, J. Chem. Soc. (B) 666 (1969)
166) M. Horak, E.R. Lippincott, P.K. Khanna, Spectrochim. Acta 23a, 1111 (1967)
167) H. Bock, G. Wagner, Tetrahedron Lett. 3713 (1971)
168) H. Bock, G. Wagner, J. Kroner, Chem. Ber. 105, 3850 (1972)
169) J.P. Maier, D.W. Turner, J. Chem. Soc. Farad. II 69, 521 (1973)
170) P.S. Dewar, E. Ernstbrunner, J.R. Gilmore, M. Godfrey, J.M. Mellor, Tetrahedron 30, 2455 (1974)

171) T. Kobayashi, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 2563 (1974)
172) F. Bernardi, G. Distefano, A. Mangini, S. Piguataro, G. Spunta, J. Electron Spectr. 7, 457 (1975)
173) G. Tschmutowa, H. Bock, Z. Naturforsch. 31b, 1611 (1976)
174) W.J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1496 (1972)
175) F.H. Westheimer, "Steric Effects in Organic Chemistry", M.S. Newman (Ed.), Wiley-Interscience, New York 1956, Chapter 12; N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller, D.H. Wertz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1637 (1971)
176) N.L. Allinger, J.J. Maul, M.J. Hickey, J. Org. Chem. 36, 2747 (1971)
177) M.J. Aroney, R.J.W. Le Fèvre, R.K. Pierens, M.G.N. The, J. Chem. Soc. (B) 1132 (1971)
178) L.E. Sutton, "Tables of Interatomic Distances", The Chem. Soc. London, 1958 und 1965
179) H. Lumbroso, R. Passerine, Bull. Soc. Chim. France 311 (1957)
180) D.C. Forster, J. Amer. Chem. Soc. 55, 822 (1933)
181) A. Mangini, A. Trombetti, C. Zauli, J. Chem. Soc. (B) 153 (1967)
182) H. Schmidt, A. Schweig, Angew. Chem. 85, 299 (1973)
183) N. Thon, Diplomarbeit, Marburg 1975
184) J.W. Baker, G.F.C. Barrett, W.T. Tweed, J. Chem. Soc. 2831 (1952)
185) S. Dushman, J.M. Lafferty (Ed.), "Scientific Foundations of Vacuum Technique", Wiley&Sons, New York ^{2}1962
186) D. Thoenes, "Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik", in: E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley (Hrsg.), Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 1, S. 216 ff, Verlag Chemie, Weinheim ^{4}1972
187) R. Kerber, H. Glamann, "Chemische Kinetik (Mikrokinetik)", in: E. Bartholomé et al. (Hrsg.), Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 1, S. 162 ff, Verlag Chemie, Weinheim ^{4}1972
188) K.G. Denbigh, Trans. Farad. Soc. 40, 352 (1944)
189) A.D. Baker, D. Betteridge, N.R. Kemp, R.E. Kirby, Anal. Chem. 42, 1064 (1970)
190) P.J. Derrick, L. Åsbrink, B.-Ö. Jonsson, E. Lindholm, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 6, 203 (1971)
191) P.J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, E. Lindholm, Spectrochim.

Acta 27a, 2525 (1971)
192) C. Fridh, L. Åsbrink, E. Lindholm, Chem. Phys. Lett. 15, 408 (1972)
193) J.B. Harkness, G.B. Kistiakowsky, W.H. Mears, J. Chem. Phys. 5, 682 (1937)
194) P.J. Robinson, K.A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", Wiley-Interscience, London 1972
195) S.W. Benson, G.N. Spokes, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2525 (1967)
196) J.E. Coop, L.E. Sutton, J. Chem. Soc. 1869 (1938); M.T. Rogers, T.W. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2039 (1947) und 70, 1029 (1948); L. Chierici,H. Lumbroso, R. Passerini, Bull. Soc. Chim. France 22, 686 (1955); H. Lumbroso, G. Dumas, Bull. Soc. Chim. France 651 (1955); H. Lumbroso, Bull. Soc. Chim. France 648 (1955)

Herrn Prof. Dr. Armin Schweig danke ich für das interessante Thema und für seine wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit.

Der Bischöflichen Studienförderung Cusanuswerk danke ich für ein Graduiertenstipendium.

Den Mitgliedern unseres Arbeitskreises danke ich für interessante Diskussionen.

Lebenslauf

Nikolaus Thon, geboren am 12. 1. 1949 in Vallendar/Rhein

1955 - 1960	Besuch der Volksschule in Vallendar
1960 - 1966	Besuch der Clemens-Brentano-Realschule in Koblenz
1966 - 1968	Besuch des Max-von-Laue-Gymnasiums in Koblenz
10. 6. 1968	Reifeprüfung
1. 10. 1968- 31. 3. 1970	Ableistung des Wehrdienstes bei der Bundeswehr
15. 4. 1970	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität Marburg
3. 4. 1972	Vordiplomprüfung in Chemie
3. 7. 1974	Hauptdiplomprüfung in Chemie
15.10. 1974- 9.12. 1975	Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. A. Schweig; Thema: "Untersuchung von Konformerengleichgewichten mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie"
9.12. 1975	Diplom in Chemie
2. 1. 1976	Beginn der Doktorarbeit
10. 7. 1978	Übernahme einer wissenschaftlichen Angestelltenstelle im Fachbereich Physikalische Chemie
6. 4. 1979	Eheschließung mit Margarete Mergheim

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Berndt, Broer, Clerc, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Hensel, Hoffmann, Klamberg, Koch, Luck, Maier, Mann, Matern, Reichardt, Schmid, P., Schweig, Stuke, Wagner, Winter